



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Fachgebiet Oberflächenforschung

Synthese und Charakterisierung von Lithium-Übergangsmetall- Phosphat/Kohlenstoff-Komposit- Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen- Batterien

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Ing. Thi Thanh Dung Nguyen

aus Ho-Chi-Minh Stadt, Vietnam

D17

Darmstadt 2016

Synthese und Charakterisierung von Lithium-Übergangsmetall-Phosphat/Kohlenstoff-Komposit-Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Thi Thanh Dung Nguyen aus Ho-Chi-Minh Stadt, Vietnam

Referent: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

Korreferent: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Tag der Einreichung: 01.10.2015

Tag der Prüfung: 22.12.2015

Darmstadt 2016-D17

Kurzfassung

Eine große Herausforderung für Lithium-Ionen-Batterien ist die Entwicklung von Hochvolt-Kathodenmaterialien. Lithium-Mangan-Phosphat Olivin ist ein vielversprechender Kandidat, weil dieses Material eine hohe Energiedichte, eine hohe spezifische Energie, eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Sicherheit aufweisen kann. Weiterhin ist Mangan kostengünstig und umweltfreundlich.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Präparation von Lithium-Mangan-Phosphat für Lithium-Ionen-Batterien. Zur Herstellung der Kathodenmaterialien wurden die Sol-Gel- und die Pechini-Methode verwendet. Für jede Methode (Sol-Gel und Pechini) wurde eine Vielzahl verschiedener Syntheseparameter (Konzentration und Temperatur) untersucht, um Lithium-Mangan-Phosphat herzustellen. Durch die Variation dieser Parameter lässt sich Lithium-Mangan-Phosphat mit gezielter Morphologie herstellen. Wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit zeigt dieses Material in Batterien eine niedrige Kapazität. Zur Verbesserung der elektrochemischen Performance wurden C-Trägermaterialien (CNTs bzw. CNFs) mit Lithium-Mangan-Phosphat-Aktivmaterialien beschichtet. Anschließend erfolgte die physikalische Charakterisierung der präparierten Kathodenmaterialien mittels Simultaner Thermischer Analyse, Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, IR-, Raman-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Darüber hinaus wurden als elektrochemische Methoden zyklische Voltammetrie, galvanostatische Messungen sowie elektrische Impedanzspektroskopie eingesetzt. Die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) und Kohlenstoff-Nanofaser (CNF) als Trägermaterialien zeigt eine Verbesserung der Batterieperformance bezüglich der spezifischen Kapazität. Für $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ - bzw. $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite konnte ein deutlicher Einfluss des CNTs- bzw. CNFs-Anteils auf die elektrochemischen Eigenschaften gezeigt werden. Anschließend wurde die Stabilität der in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte während des Zyklierens in verschiedenen Spannungsbereichen untersucht.

Ergänzende Untersuchungen der anderen LiMPO_4 -Olivine ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni) erfolgten in den nächsten Teilen dieser Arbeit. Diese Untersuchungen ergeben Kenntnisse über die strukturelle Morphologie sowie die elektrochemischen Reaktionen während der Zyklierung. Im Anschluss wurden weitere Strategien zur Entwicklung verbesserter Kathodenmaterialien demonstriert. Durch die Substitution des Mangans mit anderen Übergangsmetallen wurde die kinetische Hemmung des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Schrittes verringert. Ziel der Substitution ist es, neue Komposit-Kathodenmaterialien mit homogener Verteilung des aktiven Materials zu entwickeln, die eine verbesserte elektrochemische Performance aufweisen. Bei $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ - und $\text{Li}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositen zeigt sich eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und somit der spezifischen Kapazität der Lithium-Ionen-Batterien. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern zusätzlich Informationen über die aussichtreichsten Komposit-Kathodenmaterialien für zukünftige Anwendungen im Hochvoltbereich.

Abstract

One of the big challenges for improving the performance of lithium ion batteries to meet increasingly demanding requirements for energy storage is the development of high-voltage cathode materials. Of particular interest is the olivine-structured Lithium manganese phosphate cathode material, which offers a high theoretical specific capacity, a high energy density, a high thermal stability, combined with low cost, low toxicity and high safety.

This work describes the preparation of lithium manganese phosphate by different routes, including sol-gel-, and pechini-method. The effect of synthesis method, concentration and sintering temperature on the structural morphology of cathode materials was investigated that aiming of a desired morphology (less agglomeration, small particle size and homogeneous particle size distribution). Due to the low electronic and ionic conductivities of LiMnPO_4 , the decrease of particle size is necessary to achieve a higher electrochemical performance. Therefore, we demonstrate new approaches for preparing high performance LiMnPO_4 electrodes. The most promising of these involves coating carbon (carbon nano tubes, carbon nano fibres) with LiMnPO_4 particles, to yield nanocomposites LiMnPO_4/C . Furthermore, the structural morphology of synthesized cathode materials was characterized using simultaneous thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Additionally, the electrochemical behavior of these materials in non-aqueous liquid electrolytes has been investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic cycling with potential limitation and impedance spectroscopy. Compared to carbon free LiMnPO_4 , Lithium manganese phosphate coated onto CNTs (CNFs) shows better morphology and improved rate performance. The amount of carbon (CNTs and CNFs) has a significant influence on the morphology and the specific capacity. Therefore, an optimized amount of carbon greatly improves electrochemical performance.

Further investigations of LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni) olivins have been performed in the next steps. The structural analysis and electrochemical characterization of these systems provide a better understanding of the electrochemical reaction involved during cycling. In addition to these results, a new strategy to achieve high rate materials was demonstrated, which is based on the partial substitution of manganese with transition metals ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni). The $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$, $\text{Li}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ composites show better electrochemical properties than carbon free LiMnPO_4 . These results give valuable information about the most promising candidates for use as cathode materials in lithium ion batteries.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Oberflächenforschung angefertigt.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die Ermöglichung dieser Promotionsarbeit, die ausgezeichnete Betreuung sowie die zahlreichen ergiebigen Diskussionen.

Bei Prof. Dr. Jörg J. Schneider bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachters.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Lucangelo Dimesso für seine große Motivation für dieses Doktorarbeitsthema, die hervorragende Ratschläge und Hinweise.

Dr. René Hausbrand danke ich für die ausgezeichnete Betreuung, die stetige Anleitung und Hilfestellungen, sowie die zahlreichen und lebhaften Diskussionen.

Thomas Späth danke ich für die Hilfsbereitschaft, den fachlichen Austausch und wissenschaftliche Diskussionen.

Außerdem danke ich Christina Spannheimer, Dr. Gennady Cherkashinin, Dr. Mathias Fingerle, Stephan Schmid, Dirk Becker, André Schwöbel, Ruben Precht, Mercedes A. Carrillo Solano, Natalia Schulz und Ralph Dachauer für Durchführung der XPS-Messungen und wissenschaftliche Diskussion.

Herrn Dr. Stephan Lauterbach danke ich für die TEM-Aufnahmen meiner Proben und seine Hilfestellungen. Ich bedanke mich bei Dipl.-Ing. Claudia Fasel zum einen für die Durchführung der STA-Messungen und zum anderen bei der Diskussion der Auswertung. Bei Herrn Dr. Emanuel Ionescu bedanke mich für die Raman-Messungen und die gute Hilfsbereitschaft. Ich danke Jean-Christoph Jaud ganz herzlich nicht nur für die XRD-Messungen, sondern auch für die Diskussion um das Thema Olivin-Struktur.

Ich bedanke mich bei der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Bei Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanke ich für die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre sowie den Mitarbeitern der Werkstätten für die technische Unterstützung.

Anschließend danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung, Geduld und Motivation.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. GRUNDLAGE DER LITHIUM-IONEN-BATTERIEN	5
2.1. Prinzip der Lithium-Ionen-Batterien	5
2.2. Batterienkenngößen	7
2.2.1. Zellspannung	7
2.2.2. Kapazität	10
2.2.3. C-Rate	11
3. STAND DER WISSENSCHAFTEN UND TECHNIK	12
3.1. Kathodenmaterialien	12
3.1.1. Lithium-Cobalt-Oxid	12
3.1.2. Spinell	15
3.1.3. Olivine	16
3.2. Trägermaterialien	22
3.2.1. Kohlenstoff Nanoröhrchen	22
3.2.2. Kohlenstoff Nanofaser	23
3.3. Elektrolyt	26
3.4. Separator	28
4. GRUNDLAGEN METHODEN	29
4.1. Präparation von Kathodenmaterialien	29
4.1.1. Sol-Gel-Methode	29
4.1.2. Pechini-Methode	30
4.2. STA-Analyse	31
4.3. Charakterisierungsmethoden	33
4.3.1. Rasterelektronenmikroskop	33
4.3.2. Transmissionselektronenmikroskop	34
4.3.3. Röntgendiffraktometer	36

4.3.4.	Infrarot-Spektroskopie-----	37
4.3.5.	Raman-Spektroskopie-----	37
4.3.6.	Röntgen-Photoelektronenmikroskopie -----	38
4.4.	Elektrochemische Untersuchungen-----	39
4.4.1.	Zyklovoltammetrie-----	39
4.4.2.	Galvanostatische Methode-----	41
4.4.3.	Die elektrochemische Impedanzspektroskopie-----	42
5.	EXPERIMENTELLER TEIL-----	45
5.1.	Präparation von Kathodenmaterialien -----	45
5.1.1.	Sol-Gel-Methode -----	45
5.1.2.	Pechini-Methode-----	48
5.2.	Rohröfen-----	49
5.3.	Elektrodenpräparation -----	50
5.4.	Zellenpräparation-----	51
6.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION -----	52
6.1.	Lithium-Mangan-Phosphat-----	52
6.1.1.	Synthese durch die Sol-Gel-Methode-----	52
6.1.2.	Synthese durch die Pechini-Methode -----	59
6.1.3.	Elektrochemische Charakterisierung-----	63
6.1.4.	Zusammenfassung -----	66
6.2.	Einfluss der Kohlenstoff-Nanoröhrchen-----	67
6.2.1.	Synthese der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite durch die Sol-Gel-Methode-----	67
6.2.2.	Synthese der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite durch die Pechini-Methode -----	72
6.2.3.	Elektrochemische Charakterisierung-----	74
6.2.4.	Zusammenfassung -----	79
6.3.	Einfluss der Kohlenstoff-Nanofaser-----	81
6.3.1.	Strukturanalyse der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite-----	81
6.3.2.	Elektrochemische Charakterisierung-----	83
6.3.3.	Zusammenfassung -----	87
6.4.	Untersuchung der LiMPO_4-Olivine (M = Fe, Co und Ni)-----	88

6.4.1.	STA-Analyse	88
6.4.2.	Strukturanalyse	89
6.4.3.	Elektrochemische Charakterisierung	97
6.4.4.	Zusammenfassung	100
6.5.	Einfluss der Substitution durch Cobalt	101
6.5.1.	Strukturanalyse der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite	101
6.5.2.	Elektrochemische Charakterisierung	106
6.5.3.	Zusammenfassung	114
6.6.	Einfluss der Substitution durch Eisen	115
6.6.1.	STA-Analyse der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite	115
6.6.2.	Strukturanalyse	116
6.6.3.	Elektrochemische Charakterisierung	122
6.6.4.	Zusammenfassung	130
6.7.	Einfluss der Substitution durch Eisen und Cobalt	132
6.7.1.	STA-Analyse	132
6.7.2.	Strukturanalyse	134
6.7.3.	Elektrochemische Charakterisierung	142
6.7.4.	Zusammenfassung	147
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	149
7.1.	Zusammenfassung	149
7.2.	Ausblick	156
8.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	158
9.	TABELLENVERZEICHNIS	166
10.	LITERATURVERZEICHNIS	168
11.	ANHANG	178
11.1.	Tempern	178
11.2.	Röntgendiffraktogramme	178

11.3. REM-/TEM-Aufnahmen	182
11.4. Raman-Spektroskopie	183
11.5. XPS-Analyse	183
11.6. Zyklovoltammogramme	184
11.7. Galvanostatische Messungen	189
11.7.1. Lithium-Mangan-Phosphat/C150P (50 %)-Sol-Gel-Methode	189
11.7.2. Lithium-Mangan-Phosphat/C150P-Pechini-Methode	190
11.7.3. Lithium-Mangan-Eisen-Phosphat/CNT-Komposit	191
11.7.4. Lithium-Mangan-Cobalt-Phosphat/CNF-Komposit	192
11.8. Lithium-Mangan-Eisen-Cobalt-Phosphat/CNF-Komposit	193
11.9. Die theoretische Kapazität	194
11.10. Präparation der Kathodenmaterialien und Einwaagen der Ausgangsmaterialien	194

Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
AM	Aktivmaterial
ASF	empirischer Empfindlichkeitsfaktor
BET-Messung	Brunauer-Emmet-Teller-Messung
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhrchen
CNF	Kohlenstoff-Nanofaser
CPE	Konstantes Phasenelement
CV	Zyklische Voltammetrie
DEC	Diethylencarbonat
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differential-Thermogravimetrie
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrische Impedanzspektroskopie
GCPL	Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung
GE	Gegenelektrode
HOMO	Höchstes besetztes Orbital
IR	Infrarot-Spektroskopie
KM	Komposit-Kathodenmaterial
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiFAP	Lithium Tris(Pentafluoroethyl)trifluorophosphat
LUMO	Niedrigstes besetztes Orbital
LP30	LiPF ₆ in EC:DEC = 3:7
M	Übergangsmetall
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂)
NCM111	Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid (LiNi _{0,33} Co _{0,33} Mn _{0,33} O ₂)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Raman	Raman-Spektroskopie
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur

SE	Sekundärelektronen
SEI	Fest-Elektrolyt-Grenzfläche
STA	Simultane Thermische Analyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Formelzeichen

a_i	Aktivität der Komponente i
C	Kapazität
C/t	Lade-/ Entlade-Rate
c	Konzentration
E	Potential
F	Faraday-Konstante
G	Gibbs-Energie
I	Stromstärke
N	Nennkapazität
P	Druck
Q	Ladung
R	ideale Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol K}^{-1}$)
R	Widerstand
T	Temperatur
t	Zeit
U	Offene Klemmenspannung
μ	elektrochemisches Potential
v	Vorschubgeschwindigkeit
Φ	Austrittsarbeit
θ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge
σ	Leitfähigkeit
z	Zahl der Elektronen
Z_w	Warburg-Koeffizient
x	Stöchiometriefaktor

1. Einleitung

Heutzutage spielt die Energiegewinnung aus regenerativen Primärenergiequellen wie Wasserkraft, Wind- und Sonnenenergie eine zunehmend wichtige Rolle. Aufgrund der un stetigen Verfügbarkeit werden in Zukunft elektrochemische Speichersysteme immer größere Bedeutung gewinnen. Die enormen Wachstumsraten des Batteriemarkts führen zu neuen Herausforderungen in der Herstellung und Entwicklung neuer Batteriesysteme. Anfang der neunziger Jahre wurden NiCd- und Lithium-Batterien von den größten japanischen Herstellern wie Sanyo Electric, Matsushita Battery Industrial und Toshiba Battery entwickelt und auf den Markt gebracht. Des Weiteren erbrachten viele portable Produkte wie Videorecorder, CD-Player, Funktelefon, etc. die Mehrkosten für Forschung und Entwicklung der Batterien. Die Entwicklung der Technologie von dünnen LiMn_2O_2 -Zellen wurde von der Firma Polaroid vorangetrieben. Diese Zellen wurden für Sofortbildkameras verwendet. Für den Einsatz in Smart-Cards und Memory-Cards wurden die Batterien von den japanischen Forschern stark verkleinert, so dass eine Papierzelle in der Größenordnung einer normalen Kreditkarte lag [1].

Um chemische Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln, kommen Primär- und Sekundärzellen zum Einsatz. Primärzellen können nach der Ladung nur einmalig entladen werden, weil die Entladung irreversibel ist. Dann können die Primärzellen nicht mehr aufgeladen werden. Dagegen können Sekundärzellen (wiederaufladbaren Batterien) wiederholt entladen und wieder aufgeladen werden. Sie ermöglichen eine mehrfache Umwandlung der chemischen in elektrischen Energie und zurück (Nickel-Cadmium-, Lithium-Ionen-Batterien, etc.). In Abbildung 1.1 ist die volumetrische Energiedichte der typischen Batterietypen gegen die spezifische Energiedichte aufgetragen.

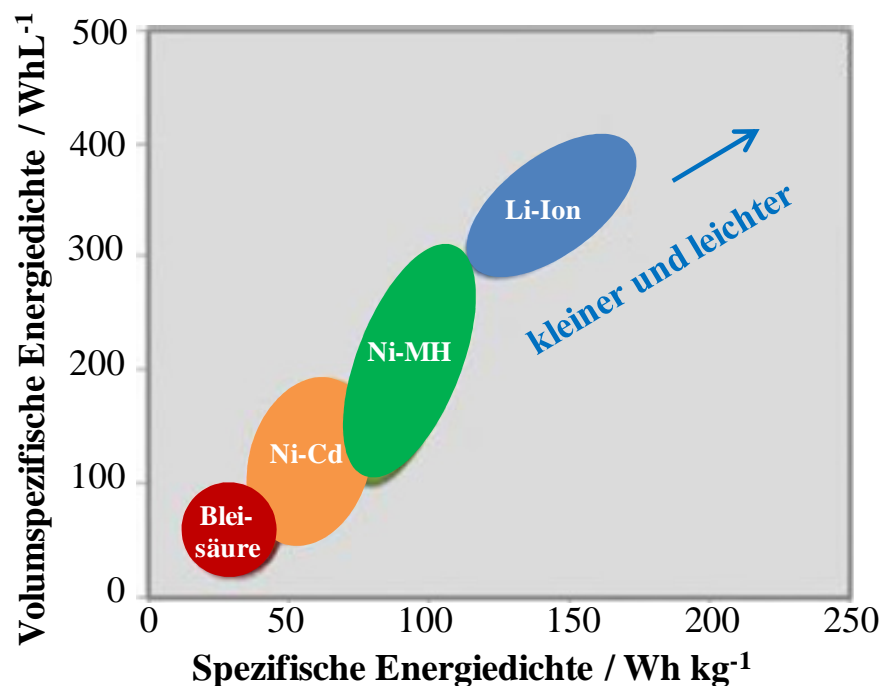


Abbildung 1.1: Energiedichte der verschiedenen Batterietypen (nach [2]).

Im Vergleich zu den anderen Batterietypen weist die Lithium-Ionen-Batterie ein geringeres Gewicht und eine geringere Größe auf (siehe Abbildung 1.1), so dass sie im Vergleich zu Blei-Säure-, Nickel-Cadmium- und Nickel-Metall-Hydrid-Batterien eine höhere Energiedichte aufweisen. In Tabelle 1.1 sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedener wiederaufladbarer Batteriesysteme zusammengefasst.

Tabelle 1.1: Physikalische und chemische Eigenschaften der wiederaufladbaren Batterien.

Typ	Negative Elektrode	Positive Elektrode	Elektrolyte	Spannung / V	Lebensdauer / Zyklen
Lithium-Ionen	Graphit	LiCoO ₂	LiPF ₆	3,7	>1000
Blei-Cadmium	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄	2,1	<500
Ni-Cd	Cd	NiOOH	KOH	1,2	2000
NMH	Intermetallisch	NiOOH	KOH	1,2	500-1000

Anhand von Tabelle 1.1 ist ersichtlich, dass die Lithium-Ionen-Batterien (im klassischen Aufbau) gegenüber anderen Batteriesystemen eine hohe Nennspannung von 3,7 V und eine hohe Lebensdauer (>1000 Zyklen) besitzen. Aufgrund der interessanten Eigenschaften der Lithium-Ionen-Batterien erfolgen derzeit intensive Untersuchungen der weiteren Optimierung der Materialien für die Lithium-Ionen-Batterien. An die Lithium-Ionen-Batterien werden die folgenden Anforderungen gestellt:

- hohe Energiedichte
- hohe Leistungsdichte
- hohe Lebensdauer
- hohe Zyklenstabilität
- Schnellladefähigkeit
- hohe Sicherheit
- geringe Kosten.

Auf der Seite des Kathodenmaterials wird häufig Lithium-Cobalt-Oxid verwendet. Aufgrund seiner hohen Energiedichte, hohen reversiblen Kapazität und hohen Arbeitsspannung wird es in der Sony-Zelle eingesetzt [3]. Leider gehört Lithium-Cobalt-Oxid zu den eingeschränkt verfügbaren Rohstoffen und ist zudem giftig. Zur Reduzierung der Materialkosten und Erhöhung der Sicherheit wurde eine Substitution von Cobalt durch Mangan und Nickel untersucht. Wegen schneller Kapazitätsabnahme und geringer Energiedichte sind die Kathodenmaterialien LiCo_{1-x-y}Ni_xMn_y auch noch nicht optimal ($0 < x, y < 1$).

Kathodenmaterialien mit Olivin-Struktur bestehen zu einem Teil aus Lithium, zusätzlich aus Übergangsmetallen oder Übergangsmetallgemischen (Eisen, Mangan, Cobalt und Nickel) und Phosphat. Wegen der geringen Leitfähigkeit besitzen diese Kathodenmaterialien niedrige Entladekapazitäten [4]. Für die Leitfähigkeit der Kathodenmaterialien spielt die Kristallitgröße eine wichtige Rolle, weil sich ein langer Diffusionsweg der

Lithium-Ionen innerhalb eines Kristallits nachteilig auf die kinetischen Eigenschaften auswirkt. Im Zuge der Weiterentwicklung nimmt die Bedeutung der nanostrukturierten Komposit-Kathodenmaterialien zu, die auf Lithium-Eisen-Phosphat und Kohlenstoff-Nanofasern basieren [5, 6]. Aufgrund der kürzeren Diffusionswege bieten nanoskalierte Partikel eine gute ionische und elektronische Leitfähigkeit. Die Kohlenstoff-Nanofasern, die mit LiFePO_4 beschichtet wurden, gewährleisteten eine elektronische Kontaktierung des Kathodenmaterials. Anhand der Untersuchungsergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Morphologie von Kompositen einen großen Einfluss auf die elektrochemische Performance hat. Nachteilig ist jedoch, dass eine inhomogene Beschichtung des CNFs mit aktiven LiFePO_4 -Teilchen vorliegt [5]. Weiterhin besitzt Lithium-Eisen-Phosphat eine niedrige Arbeitsspannung von 3,45 V vs. Li/Li^+ . Im Vergleich zu LiFePO_4 weisen andere Olivine LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn, Ni und Co}$) höhere Arbeitsspannungen auf, somit kann die Energiedichte der Batterie erhöht werden [7-9].

Ausgehend von den gerade dargestellten Untersuchungsergebnissen wird die Entwicklung neuer Verfahrensstrategien angestrebt, welche zur Verbesserung der Morphologie und der elektrochemischen Performance von Lithium-Mangan-Phosphat-Kathodenmaterialien führen soll. Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Synthesen von Lithium-Mangan-Phosphat beschrieben. Zur Herstellung der Kathodenmaterialien wird die Sol-Gel-Synthese verwendet, weil sie die Möglichkeit bietet, durch die Variation der Versuchsparameter (Zeit, Konzentration sowie Temperatur) die Partikelgröße und Morphologie des Produkts zu kontrollieren. Weiterhin wird die Pechini-Methode zur Darstellung von Kathodenmaterialien vorgestellt. Je nach Syntheseverfahren kann die Morphologie und die elektrochemische Eigenschaft dieses Materials variiert werden. Da reine Lithium-Mangan-Phosphat-Verbindungen eine geringe intrinsische ionische und elektronische Leitfähigkeit besitzen, resultiert eine geringe Batterieleistung. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit dieses Kathodenmaterials werden Trägermaterialien wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Kohlenstoff-Nanofaser verwendet. Eine Strategie, die in der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, ist die Beschichtung der Trägermaterialien mit Lithium-Mangan-Phosphat-Aktivmaterialien durch die Sol-Gel- und Pechini-Methode. Der Einfluss der Syntheseparameter sowie der Anteil der Trägermaterialien auf die Eigenschaften der LiMnPO_4/C -Komposite ($\text{C} = \text{CNT, CNF}$) wird analysiert. Desweiteren wird auf die Präparation und Charakterisierung anderer Olivine (LiFePO_4 , LiCoPO_4 und LiNiPO_4) eingegangen. Die erhaltenen Ergebnisse der Untersuchung der Olivine stellen eine gute Basis für die Weiterarbeit sowie Optimierung von Komposit-Kathodenmaterialien dar. Im letzten Teil der vorgestellten Untersuchungen wurde Mangan durch Eisen, Cobalt und Nickel substituiert. Durch die Substitution wird die kinetische Hemmung des $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ -Schrittes verringert. Die Präparation von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -, und $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositen ist eine weitere, vielversprechende Strategie zur weiteren Entwicklung und Verbesserung der Hochvolt-Kathodenmaterialien für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien. Abbildung 1.2 zeigt die oben beschriebene Aufgabenstellung dieser Dissertation.

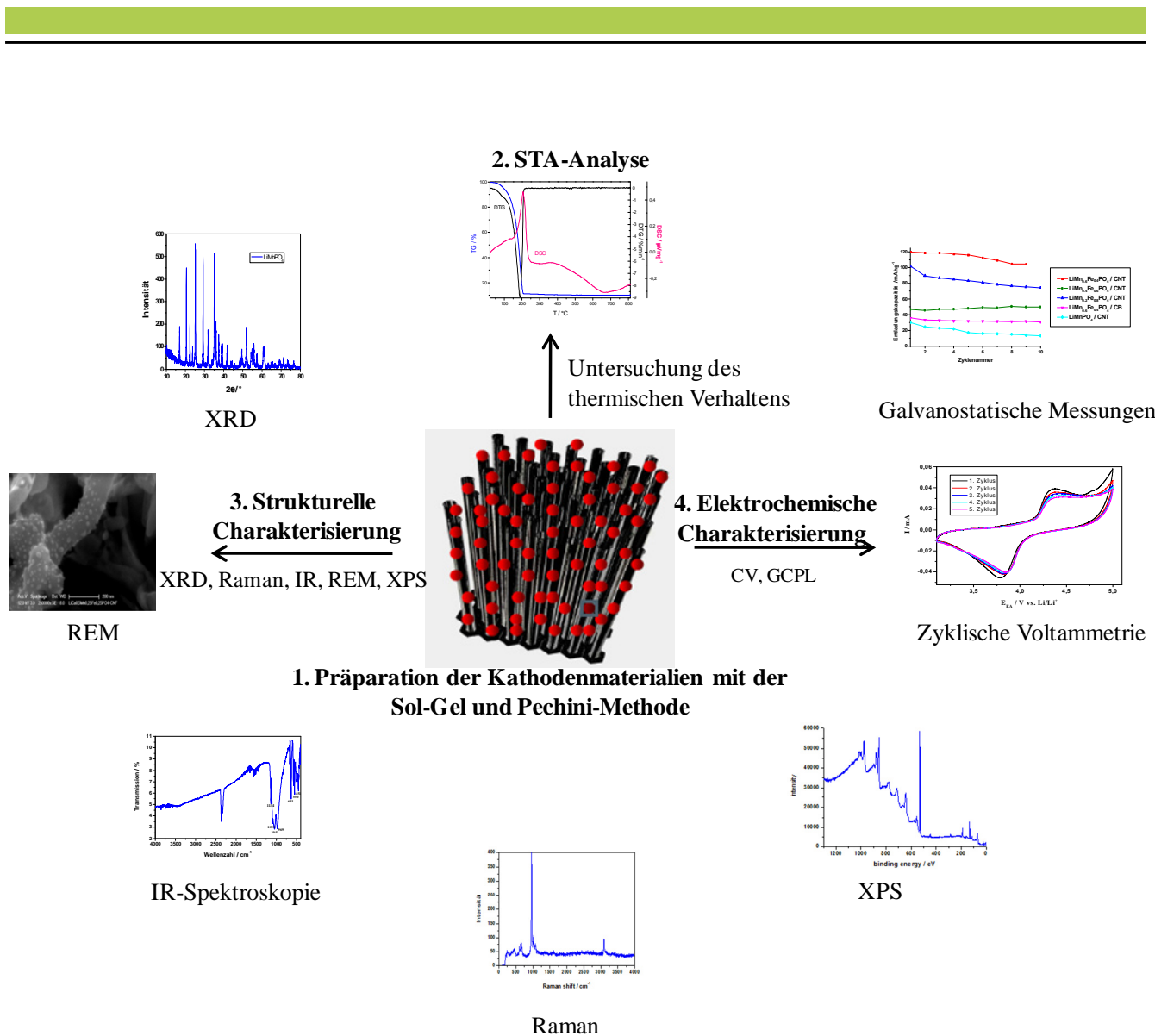


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Arbeitsschritte.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die STA-Messungen durchgeführt, die Hinweise auf die Phasenumwandlung im Festkörper sowie auf den für die Kathodenmaterialien optimalen Temperaturbereich geben. Die präparierten Kathodenmaterialien wurden mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden wie Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Infrarot-, Raman-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Darüber hinaus wurden als elektrochemische Methoden zyklische Voltammetrie, galvanostatische Messung sowie elektrische Impedanzspektroskopie eingesetzt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Lithium-Mangan-Phosphat/C-Komposite zu präparieren und zu verbessern. Die Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften und der elektrochemischen Performance von Kathodenmaterialien durch die zielgerichteten Modifikationen ist ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit. Somit können Informationen über die aussichtreichsten Komposit-Kathodenmaterialien für zukünftige Anwendungen im Hochvoltbereich gewonnen werden.

2. Grundlage der Lithium-Ionen-Batterien

Das folgende Kapitel beschreibt die Funktionsweise von Lithium-Batterie sowie die elektrochemischen Eigenschaften der Lithium-Ionen-Batterie. Anschließend werden die für diese Arbeit wichtigen Batteriekenngrößen erläutert.

2.1. Prinzip der Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Batterien bestehen aus einer Kathode (positive Elektrode), einer Anode (negative Elektrode) und einem flüssigen oder festen Elektrolyt (siehe Abbildung 2.1, nach [10]).

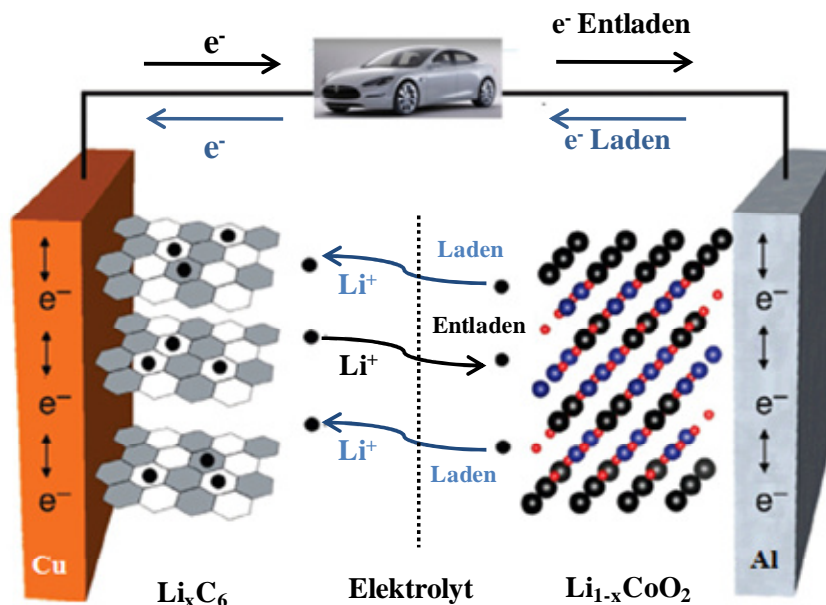


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle mit Lithium-Cobalt-Oxid als Kathode und Graphit als Anode (nach [10]).

Als Stromkollektor der positiven (negativen) Elektrode kann Kupfer-Folie verwendet werden. Auf den Al-Stromkollektor wird die positive Elektrode aus Lithium-Cobalt-Oxid aufgetragen. Die negative Elektrode ist Graphit. Als Elektrolyt eignen sich organische Lösungsmittel mit gelöstem Elektrolytsalz wie LP30 (1 M LiPF_6 in EC/DMC). Zur Vermeidung von Kurzschlüssen wird ein fester Separator aus Polypropylen verwendet, um die beiden Elektroden voneinander zu trennen.

Beim Aufladen werden die aus der Kathode entfernten Lithium-Ionen zur Anode transportiert und in die Anode eingelagert. Über einen äußeren Stromkreis bewegen sich die Elektronen von der positiven zur negativen Elektrode.

Elektrochemische Reaktionen bei der Ladung:



Die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, wird als Kathode genannt. Dementsprechend findet die Reduktion an der Anode statt. Bei einer Entladung finden chemische Reaktionen genau umgekehrt statt. Während des Entladeprozesses werden die Lithium-Ionen in die Kathode eingelagert. Die Anode gibt die Elektronen ab, die über den äußeren Stromkreis zur Kathode gelangen.

Im Elektrolyten der Lithium-Ionen-Batterie liegen die Lithium-Ionen als Komplex, sog. Kation-Lösungsmittel-Addukte, vor, der ein Vielfaches der Größe der Größe des Lithium-Ions aufweist. Beim Laden dringen diese solvatisierten Lithium-Ionen, die als komplexe Kation-Lösungsmittel-Addukte vorliegen, in die äußere Struktur der Graphit-Anode ein. Die Lösungsmittel und zum Teil auch das Anion des Lithiumsalzes zersetzen sich unter Bildung schwerlöslicher Lithium-Alkylcarbonate wie $\text{Li}(\text{OC}(\text{O})\text{OR})$ und $\text{Li}_2(\text{OC}(\text{O})\text{O}-(\text{CHR})_n-\text{O}(\text{O})\text{CO})$. Diese lagern sich in den äußeren Strukturen des Graphits ab und bilden dort eine Deckschicht (sog. SEI, solid electrolyte interface, siehe Abbildung 2.2).

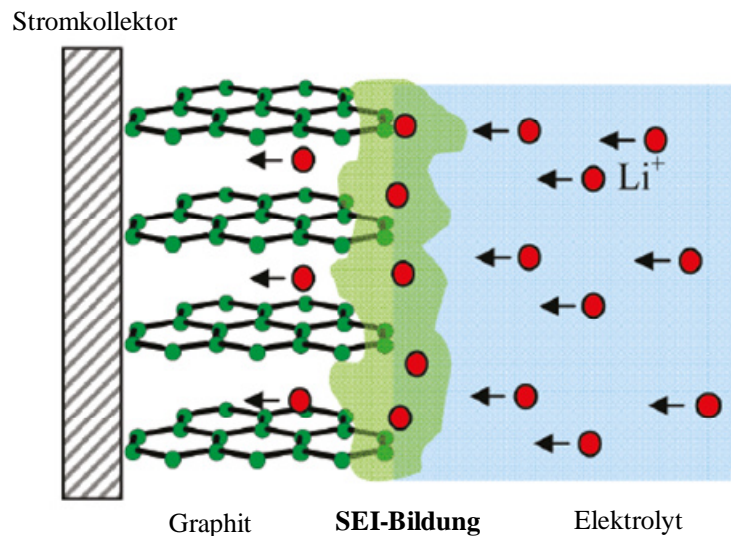


Abbildung 2.2: SEI-Bildung in einer Lithium-Ionen-Zelle [11].

Aufgrund der Bildung einer SEI werden weitere chemische Reaktionen des Graphits verhindert (SEI-Model von Peled) [12]. Durch die Zugabe von Additiven können sowohl die Struktur als auch die Eigenschaften der SEI stark beeinflusst werden. Grundsätzlich muss das Additiv, das für Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden soll, die folgende Anforderung erfüllen:

- Das SEI-Additive muss reaktiver sein als alle anderen Elektrolytbestandteile, so dass eine Verbesserung der Zyklenfestigkeit durch die Deckschicht möglich wird.

Die Anode, die aus reinem Lithium-Metall besteht, hat den Nachteil, dass die Zyklierungseffizienz beim Entladen abnimmt. Es liegt daran, dass Lithium aufgelöst wird und anschließend sich sowohl schaumförmig als auch als Dendriten abscheidet. Diese Dendriten können zu lokalen Kurzschlüssen führen. Eine schematische Darstellung der Dendritenbildung ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

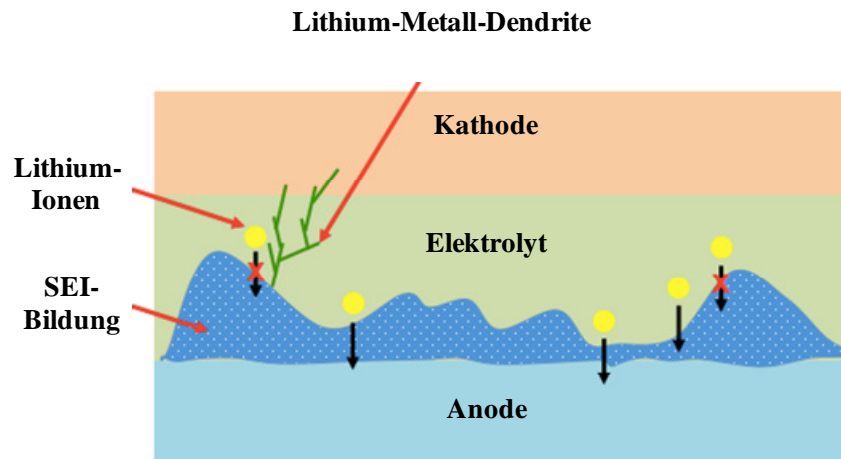


Abbildung 2.3: Dendritenbildung in einer Lithium-Ionen-Zelle [13].

Die SEI-Schicht hat einen großen Einfluss auf Zyklenstabilität, Lebensdauer, Leistung und Sicherheit der Lithium-Ionen-Zellen. Die Dicke sowie die chemische Zusammensetzung der SEI hängt vom Elektrolyten und von der Anodenoberfläche ab. Eine SEI-Bildung muss über eine gute Leitfähigkeit der Lithium-Ionen verfügen und die Ko-Interkalation von Lösungsmittel verhindern, welche zur Zerstörung des Anodengitters führt.

Auf der Kathode wird die Bildung einer SEI-Schicht aufgrund der Elektrolytoxidation erzeugt. Im Vergleich mit der SEI-Schicht auf der Anode ist diese Schicht dünner. Das Verständnis der Grenzschicht zwischen Lithium-Mangan-Phosphat-Kathode und Elektrolyt bezüglich Reaktionsmechanismus, Struktur und Zusammensetzung ist bisher nicht tief [10]. Im CV kann nach dem ersten Zyklus eine Abnahme der Kapazität beobachtet werden, die auf die SEI-Bildung zurückgeführt wird. Beim wiederholten Zyklieren wächst diese Schicht mit jedem Zyklus, was zur Erhöhung des Innenwiderstandes führt. Daher ist sehr wichtig, eine stabile SEI-Schicht zu entwickeln, um die Batterieperformance zu kontrollieren und zu verbessern [10, 14].

2.2. Batterienkenngrößen

2.2.1. Zellspannung

Eine schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle, die mit einem äußeren Stromkreis verbunden ist, ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

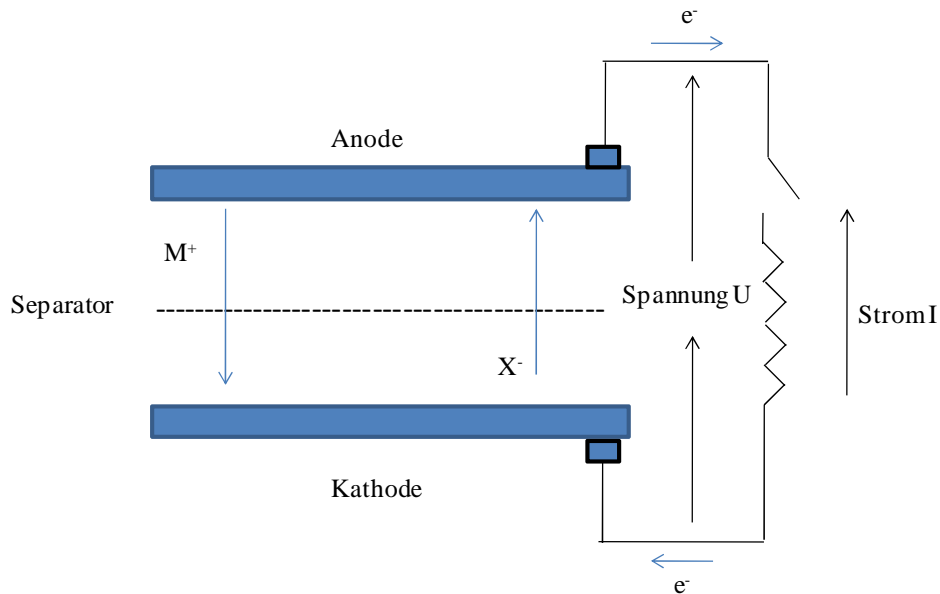


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle verbunden mit einem äußeren Stromkreis [12].

Die elektrische Leistung einer Batterie lässt sich durch folgende Gleichung berechnen:

$$P = U * I \quad (\text{Gl. 2.4})$$

I ist der elektrische Strom und U ist die Zellspannung. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden wird als Zellspannung oder Zellpotential genannt und wird in Volt gemessen. Die Zellspannung lässt sich durch diese Gleichung berechnen:

$$U = U_{oc} - IR_b \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Hierbei ist R_b der innere Widerstand der Batterie und U_{oc} ist die offene Klemmenspannung.

Befindet sich die Zellreaktion im Gleichgewicht, ist das Zellpotential null. Wenn das chemische Gleichgewicht noch nicht eingestellt ist, erzeugt die Reaktion einen Stromfluss durch einen äußeren Stromkreis. Dabei wird das Zellpotential gemessen.

Der Zusammenhang zwischen der Zellpotential und der Freien Reaktionsenthalpie (Gibbs-Energie) wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$U^\ominus = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{\nu F} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

U^\ominus ist das Standardzellpotential, ν ist die Zahl der übertragenen Elektronen und F ist die Faraday-Konstante ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).

Die Gibbs-Energie lässt sich durch die folgende Gleichung berechnen:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \ln Q \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Hier ist Q der Reaktionsquotient der Gesamtreaktion und wird durch die Aktivitäten der an den Reaktionen beteiligten Spezies berechnet. Das Zellpotential wird durch die Nernstsche Gleichung bestimmt.

$$U = U^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (\text{Gl. 2.8})$$

$$Q = \prod_j a_j^{\nu_j} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Abbildung 2.5 zeigt ein Batterie-Modell mit einer hohen thermodynamischen Stabilität. HOMO bezeichnet das höchste besetzte Orbital und LUMO das niedrigste unbesetzte Orbital im Elektrolyten.

Um die Zersetzung des Elektrolyten zu vermeiden muss das elektrochemische Potential der Elektrode in der Bandlücke des Elektrolyten (E_g) liegen (siehe Abbildung 2.5). Somit wird festgestellt, dass die maximale Zellspannung in der zu untersuchenden Batterie durch den verwendeten Elektrolyten limitiert wird.

$$eV_{oc} = \mu_A - \mu_K \leq E_g \quad (\text{Gl. 2.10})$$

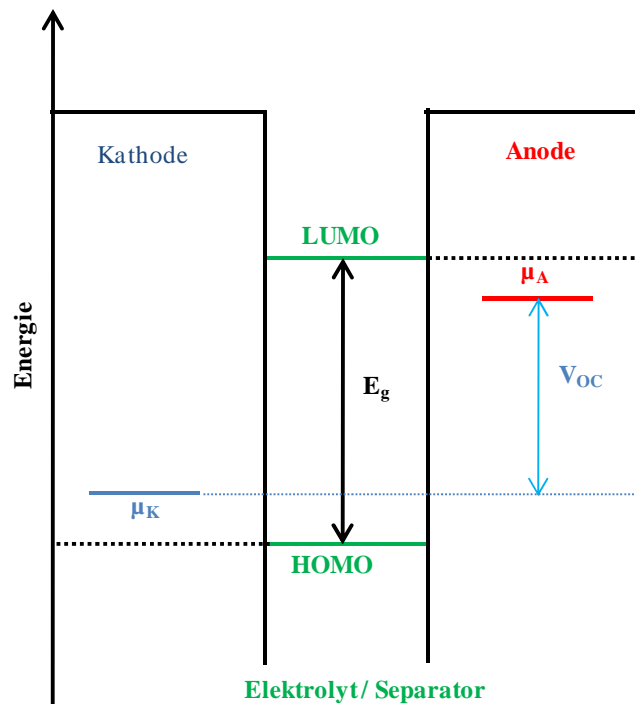


Abbildung 2.5: Das elektrochemische Potential der Elektrode liegt in der Bandlücke des Elektrolyten (E_g).

Falls das elektrochemische Potential μ_A höher als das LUMO des Elektrolyts liegt, muss eine SEI-Schicht ausgebildet sein, um den Elektronentransfer von Anode zu den Elektrolyten zu verhindern [11]. Ist das elektrochemische Potential der Kathode μ_K kleiner als das HOMO, muss eine SEI-Schicht ausgebildet sein, die zur Blockierung des Elektronentransfers vom Elektrolyten zur Kathode führt (siehe Abbildung 2.6).

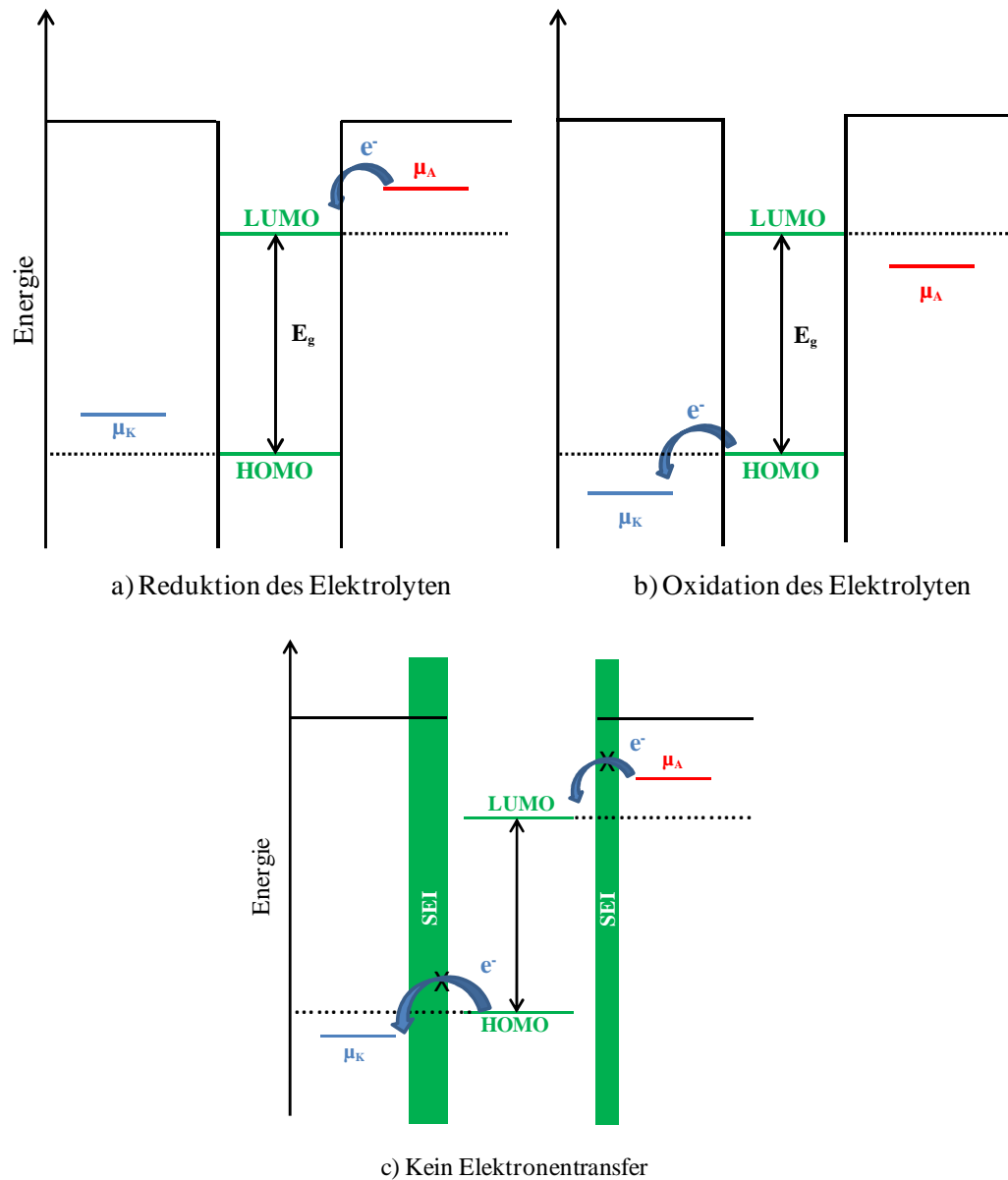


Abbildung 2.6: Reduktion des Elektrolyten findet statt (a). Oxidation des Elektrolyten findet statt (b). Die SEI-Schicht auf der Anode bzw. Kathode führt zur Blockierung des Elektronentransfers (c).

2.2.2. Kapazität

Die Kapazität einer Batterie lässt sich durch folgende Gleichung berechnen und wird in mAh gemessen:

$$Q = \int I(t) dt \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Die spezifische Kapazität eines Stoffes bezeichnet seine auf die Masse bezogene Kapazität (Einheit mAhg^{-1}). Die spezifische Kapazität wird häufig für Pulverkathodenmaterialien verwendet. Bezogen auf das Volumen spricht man von der volumetrischen Kapazität (mAhcm^{-3}), dies wird häufig für Dünnschichtbatterien berechnet.

2.2.3. C-Rate

Die Lade-/Entlade-Rate einer Batterie wird als C/t geschrieben, dabei ist t die benötigte Zeit zur vollständigen Ladung/ Entladung einer Batterie und wird in Stunden (h) angegeben. Eine Zelle hat eine Nennkapazität von N (Ah) und wird bei einer C-Rate von C/t (h) geladen oder entladen. Dabei wird der Strom berechnet [15]:

$$I(A) = \frac{N(Ah)}{t(h)} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Die C-Rate ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\frac{C}{t(h)} = \frac{I(A)}{N(Ah)} C \quad (\text{Gl. 2.13})$$

C-Rate = $C/10$:in 10 Stunden (Ent-) Laden der Batterie

C-Rate = $C/5$:in 5 Stunden (Ent-) Laden der Batterie

C-Rate = $C/2$:in 2 Stunden (Ent-) Laden der Batterie.

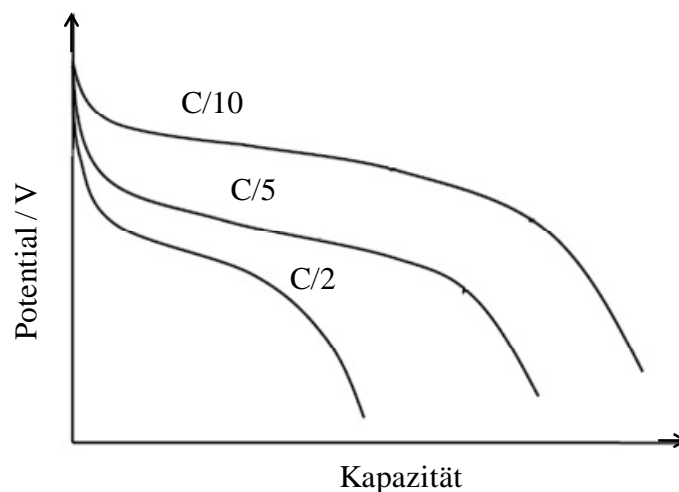


Abbildung 2.7: Die Abhängigkeit der Kapazität von dem Zellpotential und den C-Raten.

Anhand der Abbildung 2.7 ist ersichtlich, dass die spezifische Kapazität mit abnehmender C-Rate ansteigt. Bei einer Batterie mit einer Nennkapazität von 170 mAh wird eine Entladerate von $C/20$ ausgewählt. Anschließend fließt für 20 Stunden ein Strom von 8,5 mA. Bei $C/10$ fließt für 10 Stunden ein Strom von 17 mA und bei $C/5$ entsprechend 34 mA für 2 Stunden. Ziel der aktuellen Forschung ist es, dass eine hohe Kapazität einer Batterie bei hohen C-Raten realisiert werden kann.

3. Stand der Wissenschaften und Technik

3.1. Kathodenmaterialien

In der Literatur ist eine Vielzahl von Elektrodenmaterialien bekannt, die für Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden können. Dabei werden vor allem höhere Energiedichten bzw. höhere Leistungsdichten für Batterien angestrebt. Für den Einsatz als Kathodenmaterialien erweisen sich vor allem Hochvolt-Materialien als besonders interessant, wie die Übersicht häufig eingesetzter Elektrodenmaterial-Systeme in Abbildung 3.1 bestätigt.

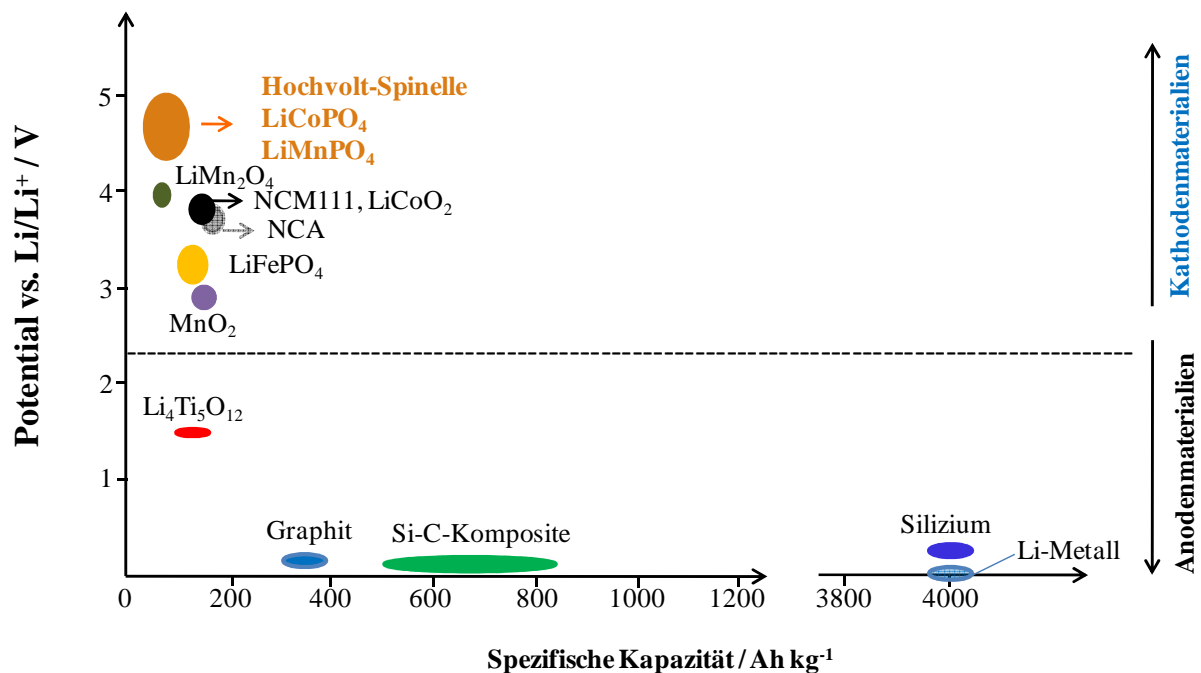


Abbildung 3.1: Eine Übersicht über Potentiale und spezifische Kapazität der Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (nach [16]).

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der wichtigsten Kathodenmaterialien sowie der aktuelle Stand der Materialentwicklung im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien vorgestellt.

3.1.1. Lithium-Cobalt-Oxid

Das kommerziell erhältliche LiCoO₂-Kathodenmaterial wurde im Jahr 1980 von einer Gruppe um John B. Goodenough entdeckt [11]. Je nach Synthesebedingungen bildet LiCoO₂ eine Hochtemperaturphase (Synthesetemperatur > 800 °C) und eine Niedrigtemperaturphase (Synthesetemperatur ca. 400 °C) aus. Die Hochtemperaturphase wird der rhomboedrischen *R3m*-Raumgruppe zugeordnet.

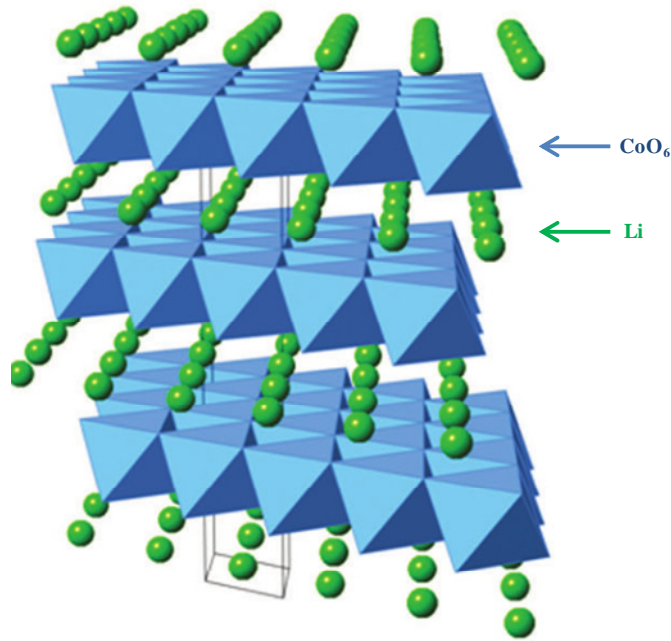


Abbildung 3.2: Struktur von Lithium-Cobalt-Oxid (nach [17]).

Die Hochtemperaturphase von Lithium-Cobalt-Oxid kristallisiert in der α -NaFeO₂-Schichtstruktur [17, 18]. Dabei besetzen Lithium- und Cobalt-Ionen die Oktaederlücken in alternierenden Schichten. Die Niedrigtemperaturphase besitzt eine spinellähnliche Struktur mit der $Fd-3m$ -Raumgruppe. Die Niedrigtemperaturphase wird in Kap. 3.1.2 detailliert beschrieben.

LiCoO₂ besitzt eine hohe theoretische Kapazität von 274 mAhg⁻¹. In der Literatur wurde nur eine maximale Entladekapazität von 145 mAhg⁻¹ erreicht, was ca. 53 % der theoretischen Kapazität entspricht [18]. Diese wird durch einen irreversiblen Phasenübergang limitiert. Anhand von Untersuchungsergebnissen konnte gezeigt werden, dass nur etwa die Hälfte der Lithium-Ionen in LiCoO₂ reversibel extrahiert werden, danach findet eine starke strukturelle Veränderung statt. Neben der strukturellen Instabilität während der Zyklierung zählen der hohe Preis und die Toxizität zu den aktuellen Nachteilen dieses Materials [19-21]. Ausgehend von den Lithium-Cobalt-Oxiden konnte in der Arbeit von Dr. Ensling gezeigt werden, dass Dünnschichtkathoden aus LiCoO₂ bei den ersten Lade-/Entladezyklen eine hohe Spannung, eine geringe Polarisierung von 40 mV ($V_{ox}=3,92$ V; $V_{red}=3,88$ V) sowie eine gute Reversibilität der Auslagerung aufweisen [22]. Bei den nachfolgenden Lade / Entladezyklen wurde eine Degradation beobachtet. Z.S. Peng *et al.* synthetisierten Lithium-Cobalt-Oxid mit der Sol-Gel-Synthese. Anhand der REM-Bilder konnte festgestellt werden, dass die durchschnittliche Partikelgröße im Bereich von 30 bis 50 nm liegt. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten, dass die Entladekapazität mit steigender Zyklenzahl deutlich abnimmt. Die Entladekapazität des ersten Zyklus beträgt 154 mAhg⁻¹, nimmt mit steigenden Zyklen rasch ab und liegt bei 140 mAhg⁻¹ für den zehnten Zyklus [23]. V. Subramanian *et al.* stellten Lithium-Cobalt-Oxid mit einer Festkörpersynthese her und untersuchten die elektrochemischen Eigenschaften dieses Materials [24]. Für den ersten Zyklus beträgt die Entladekapazität für

LiCoO_2 nur 112 mAhg^{-1} und für den zehnten Zyklus 103 mAhg^{-1} . Dieser Kapazitätsverlust ist vermutlich durch die Formation der CoO -Nebenphase zu erklären.

Eine Substitution von Cobalt durch Nickel hat einen großen Einfluss auf die Struktur und die elektrochemische Aktivität. Ein sehr umfassender Überblick von Herstellung und Charakterisierung von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Mischoxiden ist in der Dissertation von Dr. Kristian Mathias zusammengestellt [25]. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass eine optimale Synthesetemperatur für Mischoxide bei 775°C liegt, weil die bei dieser Temperatur präparierten $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ -Kathodenmaterialien dann die beste elektrochemische Aktivität aufweisen. Bei der elektrochemischen Untersuchung zeigt die Kapazität von $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ nach 180 Zyklen noch von 90 % der Kapazität des ersten Zyklus. Der Kapazitätsverlust nimmt mit steigender Arbeitsspannung zu.

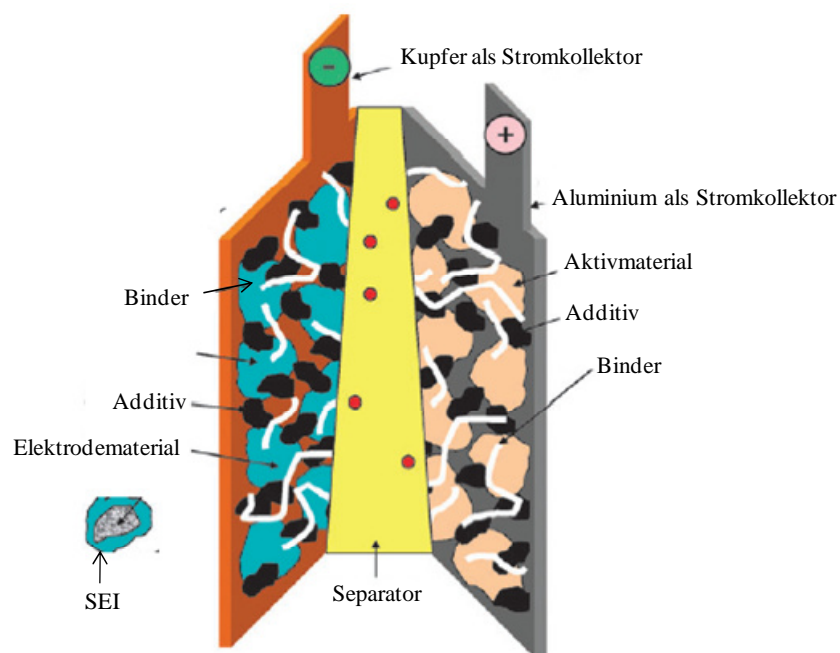


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Realbatterie mit den aus Kompositen basierten Elektroden [26].

Ein technisch realisierter Batterieaufbau, der auf Lithium-Cobalt-Oxid basiert, ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. In diesem System werden Komposite verwendet, die aus LiCoO_2 (als Aktivmaterial) und Kohlenstoff (als Additiv) bestehen. Normalerweise wird Kohlenstoff benutzt, um die elektrische Leitfähigkeit, die Adhäsion und mechanische Stabilität zu erhöhen. Die Elektroden sind durch einen Separator voneinander getrennt, wobei die ionische Verbindung durch Tränken mit einem Elektrolyten erfolgt. Die Spannung, Kapazität, spezifische Energie und Energiedichte sowie zyklische Stabilität sind von der Bulk-Eigenschaft der Elektrodenmaterialien abhängig und werden zusätzlich von der Qualität und Stabilität der Grenzfläche beeinflusst.

3.1.2. Spinell

Im Vergleich zu Lithium-Cobalt-Oxid zeichnen sich die Lithium-Mangan-Oxid-Spinelle durch eine hohe thermische Stabilität, ihrem günstigen Preis und ihrer Umweltfreundlichkeit aus [2].

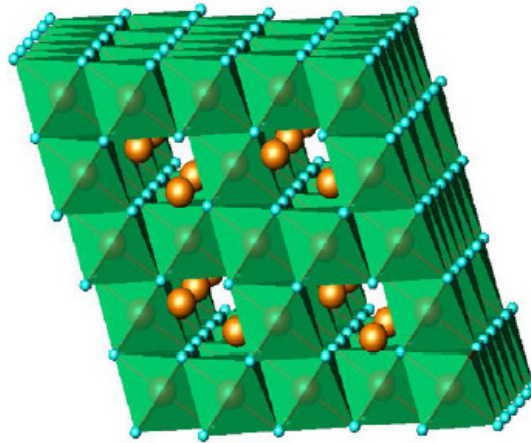


Abbildung 3.4: Struktur eines Spinells [27].

Lithium-Mangan-Oxid kristallisiert in einer Spinell-Struktur (AB_2X_4) in der Raumgruppe $Fd3m$ [2, 17, 27]. Die Sauerstoff-Ionen sind in der kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet. Die Lithium-Ionen befinden sich in Tetraederlücken, während die Mn^{2+} -Ionen die Oktaederlücken besetzen. Im Vergleich zur zweidimensionalen Beweglichkeit der Lithium-Ionen zwischen den Schichten in $LiCoO_2$ bewegen sich die Lithium-Ionen in $LiMnO_2$ entlang dreidimensionaler Kanäle [28, 29].

In der Dissertation von Dr. Kristian Mathias wurde ebenfalls ein Lithium-Mangan-Spinell-Kathodenmaterial demonstriert. Bei einer galvanostatischen Messung beträgt die Entladekapazität für $LiMnO_2$ nur 116 mAhg^{-1} für den ersten Zyklus und 112 mAhg^{-1} für den sechsten Zyklus [25]. Das Material konnte durch einen nass-chemischen Syntheseprozess wie die Sol-Gel-Synthese präpariert werden [30]. Durch die elektrochemische Messung wurde die spezifische Entladekapazität bestimmt. Für den ersten Zyklus liegt die Entladekapazität nur bei 30 mAhg^{-1} . Eine niedrige spezifische Kapazität und eine kürzere Lebensdauer zählen zu den Nachteilen von $LiMn_2O_4$. Während der Deinterkalation findet ein Phasenübergang von der kubischen Kristallstruktur in die tetragonale Phase statt. Es konnte gezeigt werden, dass die Abnahme der Kapazität auf die Jahn-Teller-Verzerrung der Mangan-Ionen zurückgeführt wird [31, 32].

3.1.3. Olivine

Phosphate der Zusammensetzung LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ und Ni) besitzen eine Olivin-Struktur, die als eine verzerrte hexagonal-dichteste Packung von Sauerstoff-Atomen dargestellt werden kann (siehe Abbildung 3.5). Es liegt ein orthorhombisches Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$ vor. Phosphor-Atome sind tetraedrisch von vier Sauerstoff-Atomen umgeben, während Li und M oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben sind.

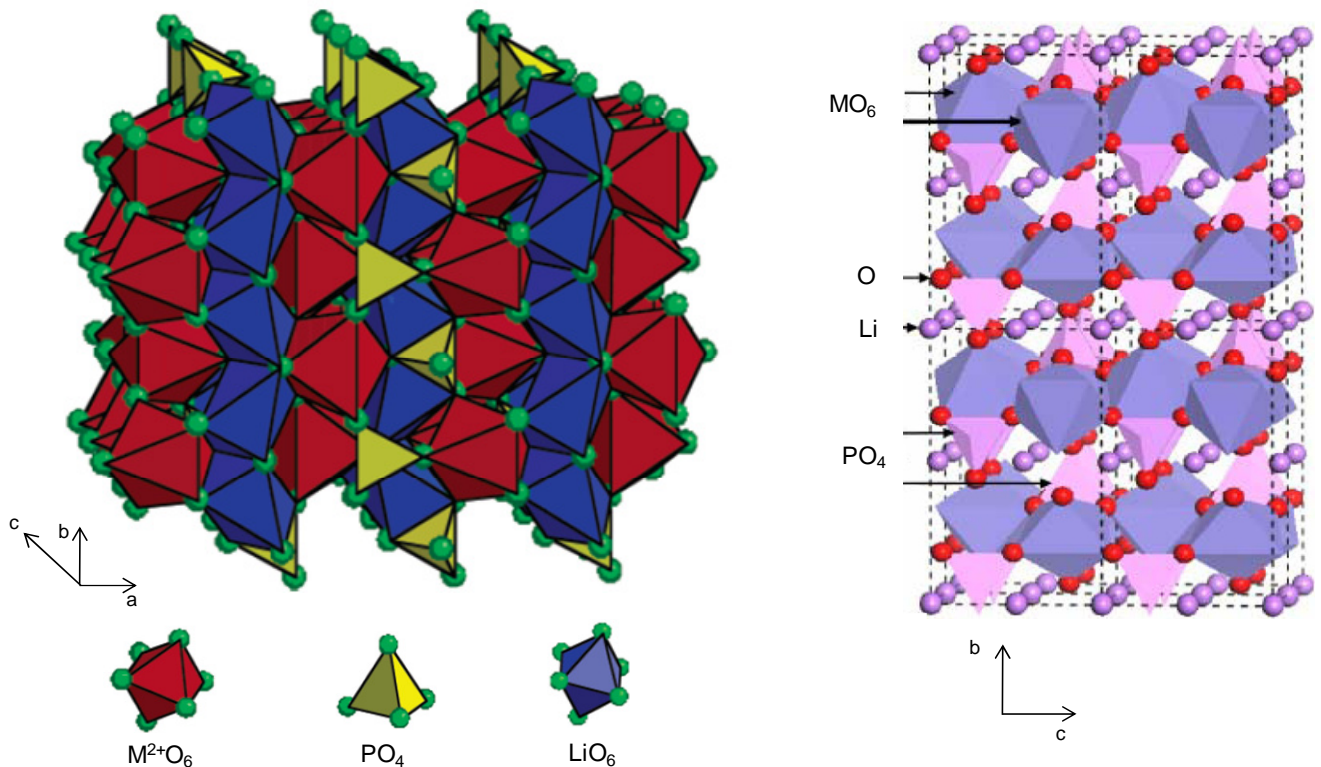


Abbildung 3.5: Olivin-Struktur von Lithium-Metall-Phosphat [33].

Nur ein Achtel der Tetraederlücken sind mit Phosphor-Ionen besetzt, während die Hälfte der Oktaederlücken von M^{2+} und Li^+ -Ionen besetzt sind [34]. Die MO_6 -Oktaeder sind miteinander über ein gemeinsames Sauerstoff-Atom eckenverknüpft, während sie in der bc -Ebene mit den LiO_6 -Oktaedern kantenverknüpft sind. Die PO_4 -Tetraeder sind mit MO_6 -Oktaedern nicht nur flächen- sondern auch eckenverknüpft. Die Flächen-Verknüpfung erfolgt in einer Ebene, während die Eckenverknüpfung in nächster Ebene stattfindet. Die Lithium-Ionen existieren zwischen vier PO_4 -Tetraedern. Eine schematische Darstellung der Diffusion der Lithium-Ionen ist in Abbildung 3.6 beschrieben.

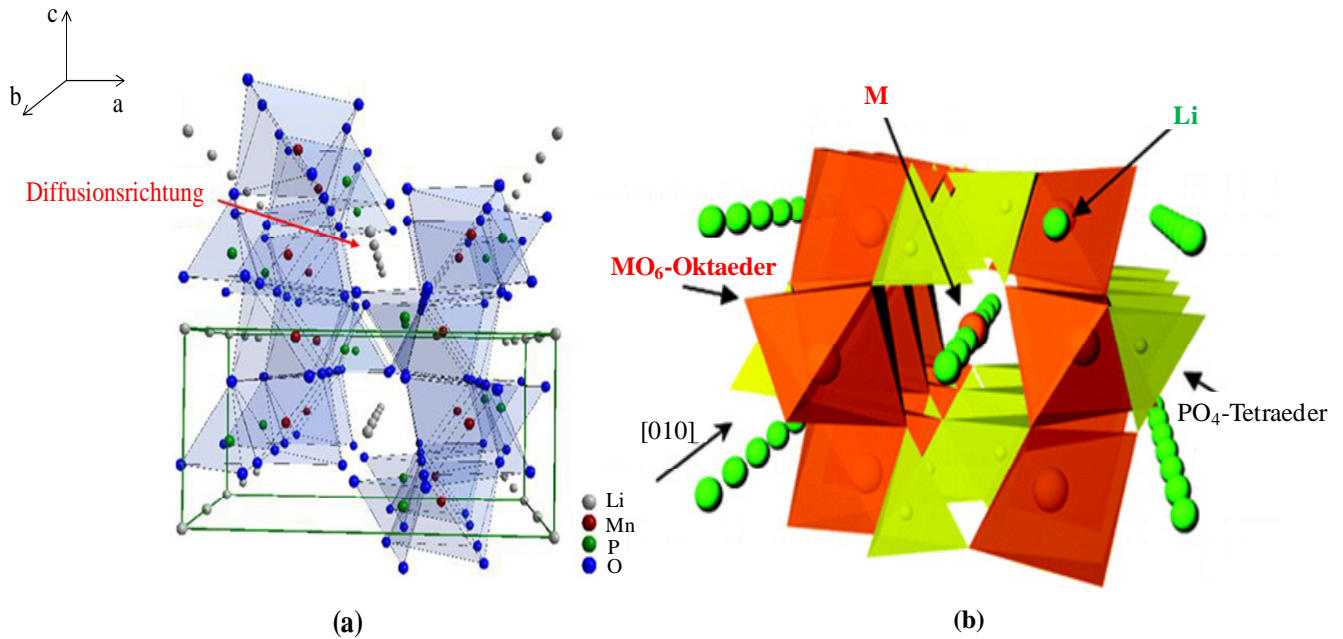
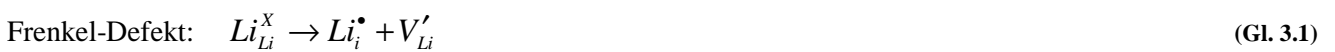


Abbildung 3.6: Eine eindimensionale Tunnelstruktur für den Transport von Lithium-Ionen in Olivin-Struktur (a). Anti-Site-Defekt im Olivin-System (nach [35]) (b).

Die Diffusion von Lithium-Ionen findet in einer eindimensionalen Tunnelstruktur statt. Es liegt daran, dass die b-Diffusionsrichtung energetisch bevorzugt ist (siehe Abbildung 3.6-a), nach [36]). Weiterhin ist die Aktivierungsenergie bei der Diffusion in a- und c-Richtung deutlich höher [35]. Daher wird die Bewegung von Lithium-Ionen in Olivin-Struktur nur auf ein eindimensionales Tunnelsystem begrenzt [37]. Dies ist ein großer Nachteil von diesen Materialien, weil durch Kristalldefekte und Verunreinigungen Lithium-Diffusion in b-Richtung blockiert werden kann und somit das Elektrodenmaterial inaktiv wird.

Der Frenkel-, der Schottky- und der Anti-Site-Defekt von Lithium-Übergangsmetall-Phosphat wird wie folgt beschrieben:



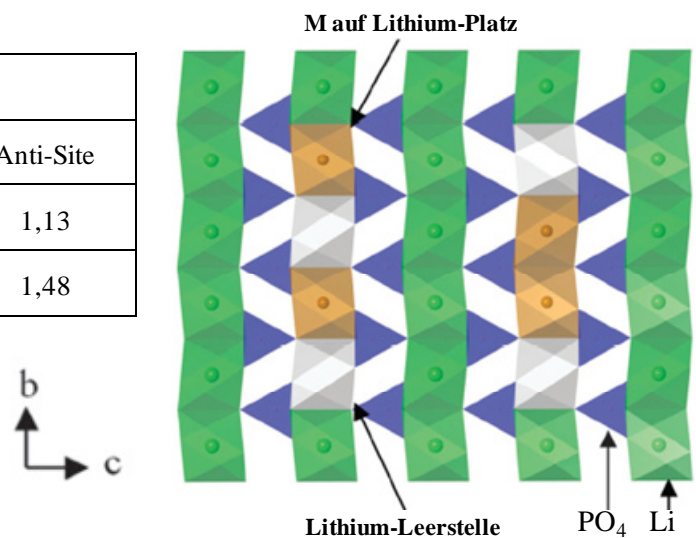
Dabei wird die folgende Symbolik verwendet:

- Li_{Li} : Lithium-Atom auf Li-Platz
- Li_M : Lithium-Atom auf Platz des Übergangsmetalls
- V_{Li} : Lithium-Leerstelle
- V_O : Sauerstoff-Leerstelle
- M_M : M-Atom auf M-Platz
- M_{Li} : M-Atom auf Li-Platz

Positive Ladung wird durch den oberen Index⁺ gekennzeichnet. Negative Ladung wird durch den oberen Index⁻ gekennzeichnet. Sind Zwischengitterplätzen mit Kationen besetzt, sind Leerstellen im Kationenteilgitter vorhanden (Frenkel-Defekt). Durch den Platzwechsel zwischen Übergangsmetall und Lithium wird die Bewegung der Lithium-Ionen entlang der b-Achse blockiert (Anti-Site-Defekt in der Kröger-Vink-Notation) [17, 38, 39] (siehe Abbildung 3.6-b). Die Defektkonzentration hängt von der Synthesebedingung und Temperatur ab. Die Defekte, die aus dem Kathodenmaterial selbst gebildet werden, werden als intrinsische Defekte bezeichnet. Der Schottky-Defekt ist aufgrund der hohen Fehlordnungsenergie nicht trivial zu betrachten (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Energie der verschiedenen Defekttypen (nach [17]).

Verbindungen	Energie / eV		
	Frenkel	Schottky	Anti-Site
LiFePO ₄	2,15	6,33	1,13
LiMnPO ₄	1,97	7,36	1,48



Durch die intrinsischen Defekte kann die Extraktion der Lithium-Ionen aus der Olivin-Phase verhindert werden, wodurch die elektrochemische Kapazität reduziert wird [17, 35].

Lithium-Eisen-Phosphat

Die Eigenschaften von Lithium-Eisen-Phosphat wurden erst im Jahr 1997 von Padhi *et al.* untersucht [40]. Dieses kommerziell erhältliche Material zeichnet sich durch eine hohe theoretische Kapazität von 170 mAhg⁻¹ aus. Aufgrund seiner geringen Produktionskosten, guten Umweltverträglichkeit, hohen Zyklenstabilität und hohen Energiedichte ist dieses Material interessant [41]. Eine schematische Darstellung der Lithium-Eisen-Phosphat-Struktur während der Ladung / Entladung ist in Abbildung 3.7 beschrieben.

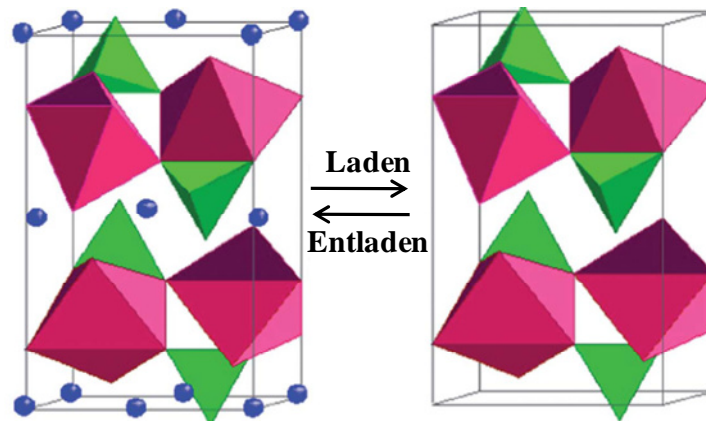


Abbildung 3.7: Die Struktur von LiFePO_4 während der Ladung/ Entladung.

Wang *et al.* berichteten von einer hohen Stabilität der Olivin-Phase während der Lade- / Entladeprozesse von Lithium-Eisen-Phosphat [42]. P. G. Bruce *et al.* beschrieb einen Interkalationsmechanismus, der aus einer Zwei-Phasen Reaktion von Eisen-Phosphat mit Lithium-Eisen-Phosphat besteht (siehe Abbildung 3.8).

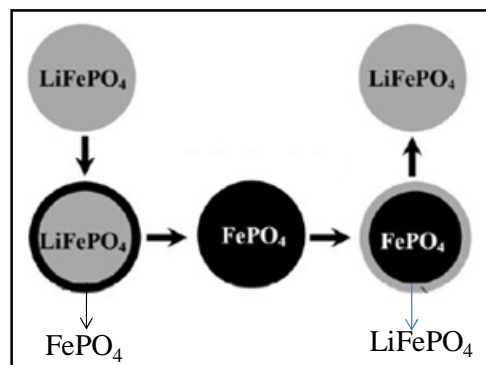


Abbildung 3.8: Der Interkalationsmechanismus von Lithium-Eisen-Phosphat.

Wenn Lithium-Ionen aus Lithium-Eisen-Phosphat ausgelagert werden, entsteht eine Hülle aus FePO_4 direkt unter der Partikel-Oberfläche [43]. Diese Phasengrenze wandert während der Auslagerung zwischen dieser Hülle und dem Kern von Lithium-Eisen-Phosphat durch das Teilchen bis sich auch der Kern umgewandelt hat. Analog zu dem LiMnPO_4 hat Lithium-Eisen-Phosphat den Nachteil, dass seine elektrische Leitfähigkeit gering ist [44, 45], die durch Beschichtung von Kohlenstoff verbessert werden kann. Bhuvaneswari *et al.* synthetisierten $\text{LiFePO}_4/\text{CNF}$ -Komposite anhand eines nicht-wässrigen Sol-Gel-Prozesses [5]. Im Vergleich zu dem kohlenstofffreien LiFePO_4 weist der $\text{LiFePO}_4/\text{CNF}$ -Komposit deutlich verbesserte elektrochemische Performance auf. Bei C/10 beträgt die Entladekapazität dieses Komposits 140 mAhg^{-1} . Daraus lässt sich festhalten, dass die CNFs eine Schlüsselrolle einnehmen, um die Kapazität des Kathodenmaterials zu verbessern.

Lithium-Mangan-Phosphat

Für einen Einsatz als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien ist Lithium-Mangan-Phosphat ein attraktiver Kandidat [5, 34, 46]. Im Vergleich zu den Lithium-Metall-Oxiden und Lithium-Metall-Spinellen bietet dieses Material folgende Vorteile:

- Hohe Energiedichte [9, 47, 48]
- Hohe thermische Stabilität
- Das Redoxpotential liegt unterhalb des Zersetzungspotentials des kommerziell verwendeten Elektrolyten
- Mangan ist kostengünstig und nicht giftig
- Hohe Sicherheit.

Unterschiedliche Syntheseverfahren zur Herstellung der Olivine wurden bereits in der Literatur beschrieben. Im Vergleich zu den anderen Syntheseverfahren bieten Sol-Gel-Prozesse einen Vorteil, dass die Kathodenmaterialien auf Basis LiMPO_4 mit definierter Partikelgröße hergestellt werden können [49]. Eine Übersicht häufig verwendeter Synthesemethoden und die daraus resultierenden Entladekapazitäten sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Zusammenstellung möglicher Synthesemethoden und die daraus resultierende Entladekapazität.

Synthesemethoden	Reinheit	Entladekapazität / mAhg^{-1}	Literatur
Fällungsreaktion	Mit Li_3PO_4 verunreinigt	70 mAhg^{-1} bei C/20	[50]
Flüssigphasensynthese	Keine Verunreinigung	65 mAhg^{-1} bei C/100	[51]
Solvothermalreaktion	Keine Verunreinigung	$< 80 \text{ mAhg}^{-1}$ bei C/50	[52]
Hydrothermalreaktion	Keine Verunreinigung	$< 50 \text{ mAhg}^{-1}$ bei einer Stromdichte von 5 mAg^{-1}	[53]
Sol-Gel-Synthese	Keine Verunreinigung	$< 50 \text{ mAhg}^{-1}$ bei einer Stromdichte von $3,11 \text{ mAg}^{-1}$	[54]

Nachteilig ist allerdings, dass das Lithium-Mangan-Phosphat eine niedrige Entladekapazität besitzt (siehe Tabelle 3.2). Diese kann auf die niedrige intrinsische ionische und elektronische Leitfähigkeit zurückgeführt werden. Ein wichtiger Grund für die eingeschränkten kinetischen Eigenschaften von LiMnPO_4 ist der Jahn-Teller-Effekt. Wenn die Batterie geladen wird, deinterkalieren Lithium-Ionen aus dem $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$. Weiterhin wird eine $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase beim Delithieren von LiMnPO_4 ausgebildet, was zur Verkürzung der Lebensdauer der auf LiMnPO_4 basierten Elektrode führen kann [55]. Beim Übergang von dem LiMnPO_4 -Olivin in die MnPO_4 -Phase sind die MnO_6 -Oktaeder durch den Jahn-Teller-Effekt stark verzerrt [4, 56]. Diese Verzerrung hat eine strukturelle Instabilität zur Folge. Zusätzlich gibt es einen großen Unterschied der Volumina zwischen der LiMnPO_4 - und der MnPO_4 -Phase, der im Bereich der Phasengrenzen zwischen diesen

beiden Phasen zu einer großen Energiebarriere führt, so dass die Diffusion der Lithium-Ionen erschwert wird. Für den Transport von Elektronen und Löcher erfolgt über die Ausbildung von Polaronen wie die Dichtefunktionaltheorie beschrieben [56]. Daraus folgt, dass die elektrische Leitfähigkeit von LiMnPO_4 und MnPO_4 177-fach bzw. 11-fach niedriger als die des Lithium-Eisen-Phosphat-Olivins ist. Mit einer Bandlücke von ca. 2 eV ist Lithium-Mangan-Phosphat ein Isolator [4]. Um die Leitfähigkeit von LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ und Mn) zu erhöhen kann das Material mit Kohlenstoff beschichtet werden, dabei bildet sich ein Komposit LiMPO_4/C . A. V. Murugan *et al.* berichteten, dass $\text{LiMPO}_4/\text{MWCNT}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ und Mn) leitfähig sind und somit eine sehr gute Batterie-Performance liefern [57]. Außerdem hat $\text{LiCoPO}_4/\text{MWCNT}$ eine höhere Leistungsfähigkeit und niedrigere Polarisierung im Vergleich zu LiCoPO_4 .

Verschiedene Beschichtungsverfahren sowie Substitutionen des Mangans durch andere Übergangsmetalle ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) wurden bereits in der Literatur berichtet [10, 58-60]. Diese Methoden eröffnen die Möglichkeit, leitfähige Kathodenmaterialien mit definierten Eigenschaften, definierter Morphologie und hoher Energiedichte herzustellen. Dadurch konnte die hohe kinetische Hemmung von LiMnPO_4 verringert werden [60, 61].

Lithium-Cobalt-Phosphat

Ein alternatives Kathodenmaterial, welches derzeit ebenfalls Gegenstand der Forschung ist, ist Lithium-Cobalt-Phosphat. Im Vergleich zu LiFePO_4 zeigt dieses 5 V-Material eine niedrige Kapazität und Zyklenstabilität, diese auf die Elektrolytzersetzung zurückgeführt werden kann [62-64]. Zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften wurden Composite, die auf LiCoPO_4 und Kohlenstoff (CNFs oder Kohlenstoff-Schaum) basierten, hergestellt. Bei C/25 liegt die Entladekapazität von $\text{LiCoPO}_4/\text{NGCF}$ bei 100 mAhg^{-1} [65]. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, um die Elektrolytoxikation zu vermeiden, durch partielle Substitution die Redoxpotentiale von Cobalt abzusenken [66]. Li *et al.* stellten $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ mittels einer solvothermalen Reaktion her [67]. Als Nebenphase konnte $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ beobachtet werden, deren Wirkung auf das Kathodenmaterial in dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Die maximale Entladekapazität der $\text{LiCo}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$ -Probe liegt bei 114 mAhg^{-1} . Bei den nächsten Zyklen nimmt die Entladekapazität rasch ab. Im Vergleich zu LiFePO_4 und LiMnPO_4 sind die Anzahl der Veröffentlichungen über Lithium-Cobalt-Phosphat noch begrenzt, da die Redoxstabilität der aktuell verwendeten Elektrolyte nicht ausreicht. Dieses stellt eine große Herausforderung für die Forschung und Entwicklung von Hochvolt-Elektrolyten dar.

Lithium-Nickel-Phosphat

Abbildung 3.9 zeigt die relativen Energieniveaus des $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ -Redoxpaares gegenüber die des Li/Li^+ -Redoxpaares in unterschiedlichen Phosphaten.

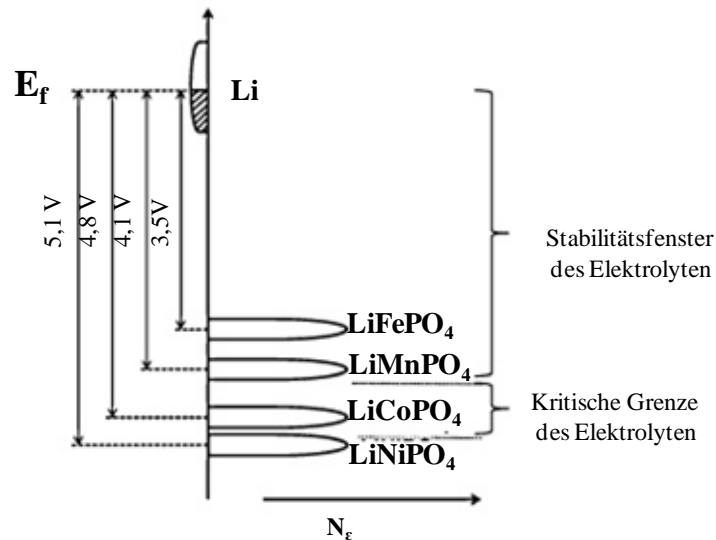
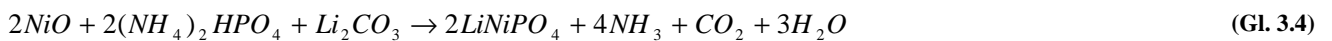


Abbildung 3.9: Die relativen Energieniveaus des M^{3+}/M^{2+} -Redoxpaares gegenüber die des Li/Li^+ -Redoxpaares in unterschiedlichen Phosphaten (nach [7]).

Ein anderer Kandidat, der ebenfalls die Olivin-Struktur hat, ist Lithium-Nickel-Phosphat. Da das Potential des Redoxniveaus $Ni^{2+/3+}$ außerhalb der Stabilitätsgrenze der gängigen Elektrolyten liegt, lassen sich die elektrochemischen Eigenschaften dieses Materials nicht einfach untersuchen [68]. Xu *et al.* synthetisierten $LiNiPO_4$ und $LiNiPO_4/C$ anhand einer Festkörperreaktion, die durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden kann:



Die untersuchten Zyklovoltammogramme der beiden Kathodenmaterialien zeigten keine elektrochemische Aktivität in einem Spannungsbereich von 2-4,2 V. Daher liegt die Entladekapazität von Lithium-Nickel-Phosphat nur bei etwas mehr als 10 mAhg^{-1} . Julien *et al.* beschreiben eine Verzerrung der NiO_6 -Oktaeder, die auf die high-spin Ni^{2+} Ionen zurückgeführt werden kann [69].

3.2. Trägermaterialien

In den letzten Jahren nahm die Bedeutung von Kohlenstoffnanoröhrchen und Kohlenstoffnanofasern im Bereich der Kathodenmaterialien zu. Das folgende Kapitel beschreibt die Grundlagen der Kohlenstoff-Nanoröhrchen, Kohlenstoff-Nanofaser sowie deren Anwendung in der Lithium-Ionen-Batterie.

3.2.1. Kohlenstoff Nanoröhrchen

Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind röhrenförmige, aus Kohlenstoff-Atomen bestehende Moleküle [70]. Der Durchmesser der Röhren liegt im Nanometerbereich ($< 50 \text{ nm}$). Einwandige Röhren (SWNT) und mehrwandige Röhren (MWNT) sind zwei verschiedene Modifikationen der CNTs. Die Wände bestehen nur aus einer

aufgerollten Graphenschicht (SWNT). Im Vergleich mit SWNT bestehen die Wände von MWNT aus mehreren aufgerollten Graphenschichten (siehe Abbildung 3.10, nach [71]).

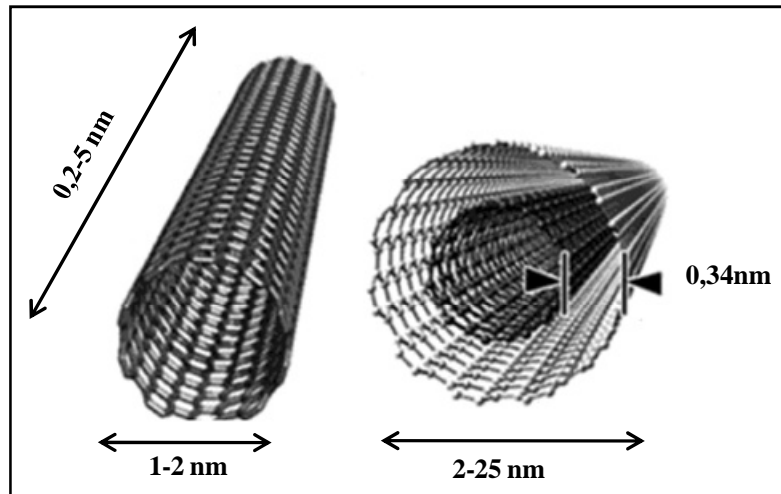


Abbildung 3.10: Zwei Modifikationen der Kohlenstoff-Nanoröhrchen: Einwandige Röhren SWNT (links) und mehrwandige Röhre MWNT (rechts).

Abbildung 3.10 zeigt die typische Länge und typischen Durchmesser von CNT in den beiden Modifikationen. Bei MWNT entspricht der Schichtabstand dem des planaren Graphits und liegt bei 0,34 nm. Kohlenstoff-Nanoröhrchen zeichnen sich durch gute thermische und elektrische Leitfähigkeit aus [72]. Außerdem gehört die große Oberfläche zu den wichtigsten Eigenschaften der CNTs [73]. Weiterhin besitzen die Kohlenstoff-Nanoröhrchen eine gute mechanische Stabilität [74]. Wegen ihrer herausragenden Eigenschaften werden sie nicht nur im Bereich der Katalyse sondern auch in der Präparation von Komposit-Materialien für Lithium-Ionen-Batterie eingesetzt [58, 75].

3.2.2. Kohlenstoff Nanofaser

Kohlenstoff-Nanofaser unterscheiden sich von den Kohlenstoff-Nanoröhrchen durch ein unterschiedliches Verhältnis zwischen Länge und Dicke [76]. Außerdem besitzen die Kohlenstoff-Nanofaser nicht nur einige wenige Wandlagen wie MWNT, sondern bis zu mehreren hundert. Abbildung 3.11 zeigt die Morphologie der Kohlenstoff-Nanofasern mittels Rasterelektronenmikroskopie.

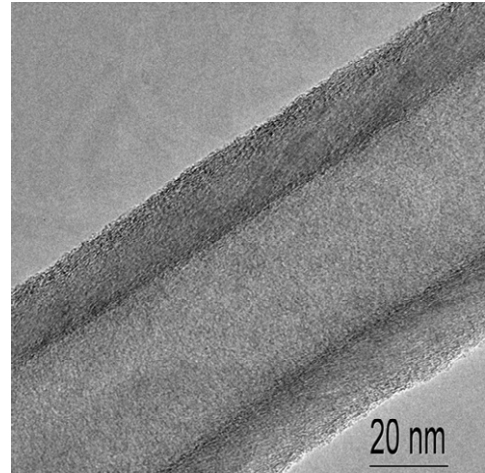
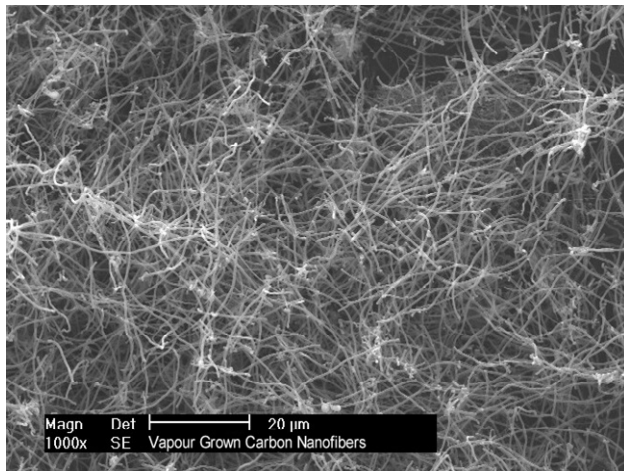


Abbildung 3.11: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von CNF (C150FFLHT von der Firma C-Polymer).

Anhand der REM-Aufnahmen der CNFs ist ersichtlich, dass die Fasern dicht gewachsen sind. Sie sind glatt und besitzen einen Durchmesser von ca. 80-100 nm. Die Länge der Faser liegt im Mikrometer-Bereich. Die Fasern bilden viele Agglomerate. Vor der Synthese von Komposit-Kathodenmaterialien werden verschiedene Oxidationsbehandlung von CNTs und CNFs durchgeführt, um die Adhäsion der aktiven Teilchen auf Kohlenstoff zu erhöhen. Dabei werden Hydroxyl (C-OH) und Carboxyl (C=O-O)-Gruppen ausgebildet. Diese Funktionalisierung kann durch Salpetersäure oder Plasma-Behandlung erfolgen.

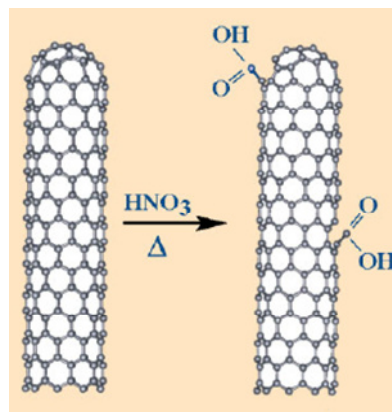


Abbildung 3.12: Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen durch Salpetersäure [77].

Reale Nanoröhrchen enthalten einen Stone-Wales-Defekt. Dieser Defekt besteht aus zwei Fünf- und zwei Sieben-Ringen und führt zu einer Deformation an der Graphitwand. In diesem Bereich entsteht eine erhöhte Krümmung. An der Schnittstelle zwischen den beiden Fünfringen ist die Krümmung am stärksten, daher ist eine Addition an die C=C-Doppelbindung dort energetisch besonders günstig. Bei einer Additionsreaktion werden die C=C-Bindungen in den Fünfringen in eine C-C-Bindung überführt werden. Die durch Salpetersäure behandelten Nanoröhrchen bewahren ihre mechanischen und elektrischen Eigenschaften.

Eine andere alternative Funktionalisierung der CNTs ist die Plasma-Behandlung unter Argon / Sauerstoff-Atmosphäre.

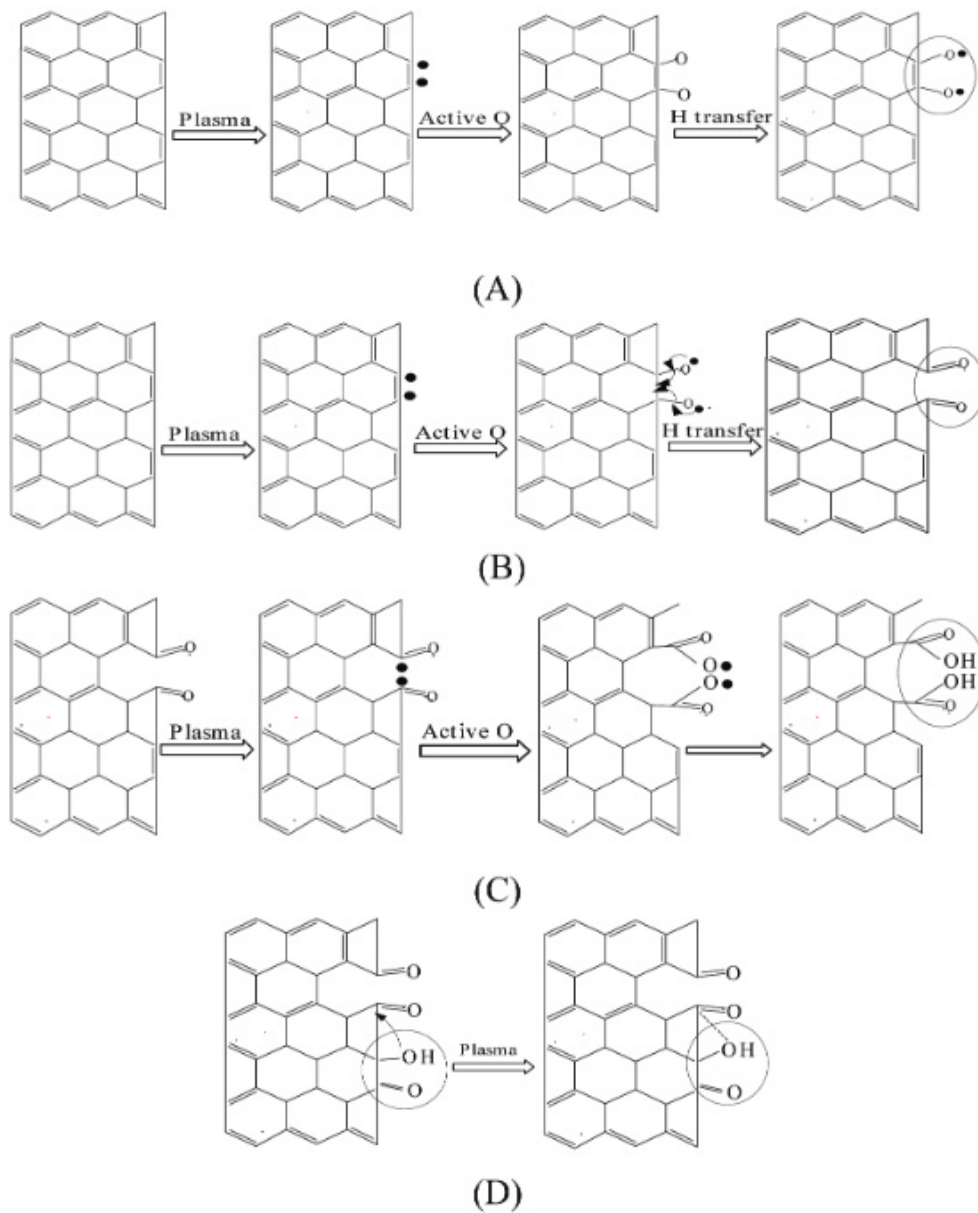


Abbildung 3.13: Mechanismus der Plasma-Behandlung von MWNT unter Ar/O₂-Atmosphäre: (A) Bildung von C-O-Gruppe, (B) Bildung von C=O-Gruppe, (C) Bildung von O-C=O-Gruppe und (D) Übergang zwischen Carboxyl- und Lacton-Gruppe (nach [78]).

Damit die Haftung zwischen CNFs und aktiven Teilchen verbessert wird, ist eine Funktionalisierung der CNFs mit Hilfe der Plasma-Behandlung wichtig. Abbildung 3.12 zeigt den möglichen Reaktionsmechanismus bei der Plasma-Behandlung. Die Oxidation des Kohlenstoff-Nanoröhrens ergibt Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl- und Lacton-Gruppen. Dies lässt darauf schließen, dass Plasmen die Oberfläche der CNTs und CNFs verändert.

3.3. Elektrolyt

Für Lithium-Ionen-Batterien spielt die Entwicklung neuer Elektrolytsysteme eine wichtige Rolle. Aus flüssigen Elektrolyten, die hohe dielektrische Konstanten und hohe Viskosität besitzen, kann der langsame Transport von Lithium-Ionen resultieren. Grundsätzlich werden an Elektrolyten, die in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden, folgende Anforderungen gestellt:

- Hohe Leitfähigkeit (Temperaturbereich von -40 °C bis +80 °C)
- Zyklfestigkeit
- Chemische und elektrochemische Kompatibilität mit den Elektroden und Inaktivmaterialien
- Sicherheit
- Ökologie
- Ökonomie

Für die elektrochemische Charakterisierung wird ein flüssiger Elektrolyt eingesetzt, um den ionischen Kontakt zwischen den Elektroden zu gewährleisten.

Jeder Elektrolyt ist aus Leitsalzen, organischen aprotischen Lösungsmittel und Additiven aufgebaut, wobei die Kombination der einzelnen Komponenten nicht nur die physikalisch-chemischen sondern auch elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten bestimmt. Ether und Ester inklusive organischer Carbonate haben sich als geeignete Materialien für Lithium-Ionen-Batterien durchgesetzt. Aufgrund der niedrigen Viskosität sind ether-haltige Elektrolyte sehr leitfähig. Leider werden sie bereit bei Potentialen um 4 V gegen Li/Li^+ oxidiert. Heute sind Ester und Diester der Carbonsäure (sog. Carbonate) Stand der Technik. Dabei werden Gemische aus zyklischen Carbonaten wie Ethylencarbonaten (EC) und teilweise Propylencarbonat (PC) sowie offenkettigen Carbonaten wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) verwendet.

Für kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien wird Lithium-Hexafluorophosphat (LiPF_6) als Leitsalz eingesetzt. Dieses bildet mit Mischungen organischer Carbonate hochleitfähige, stabile Elektrolyte. Ein weiterer Vorteil dieses Leitsalzes basiert drauf, dass die Korrosion des Aluminium-Stromableiters an der positiven Elektrode bei Potentialen oberhalb von 3 V gegen Li/Li^+ effektiv unterdrückt wird. Bereits bei Raumtemperatur zersetzt sich das Leitsalz sehr langsam, dabei werden Lithiumfluorid und Phosphorpentafluorid ausgebildet:



Nachteil dieses Leitsalzes ist die thermische Instabilität ab ca. 70 °C und eine hohe Empfindlichkeit bzw. Reaktion mit Spuren von Wasser unter Bildung von Flusssäure.



Die Zersetzung von LiPF_6 kann auch in organischen Lösungen unter Bildung von Flusssäure und POF_3 erfolgen.



Ende der neunziger Jahre wurde LiFAP als neues Leitsalz für Lithium-Ionen-Batterien verwendet [79].

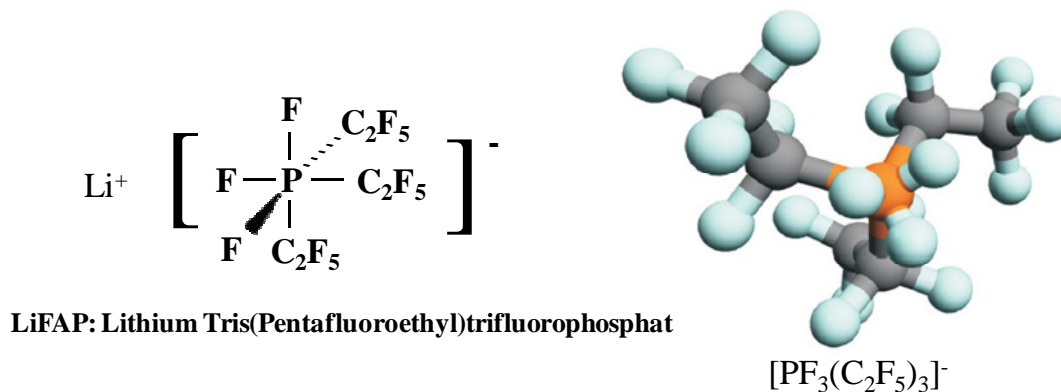


Abbildung 3.14: Strukturformel von LiFAP.

LiFAP zeichnet sich durch gute Leitfähigkeit ($8 - 10 \text{ mS cm}^{-1}$ bei RT in EC:DMC 1:1), hohe elektrochemische Stabilität ($> 4,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$), gute Verträglichkeit mit übrigen Zellkomponenten (Korrosion wird unterdrückt) und Hydrolysestabilität aus. Abbildung 3.15 zeigt die verbesserte elektrochemische Stabilität von LiFAP im Vergleich zu LiPF_6 .

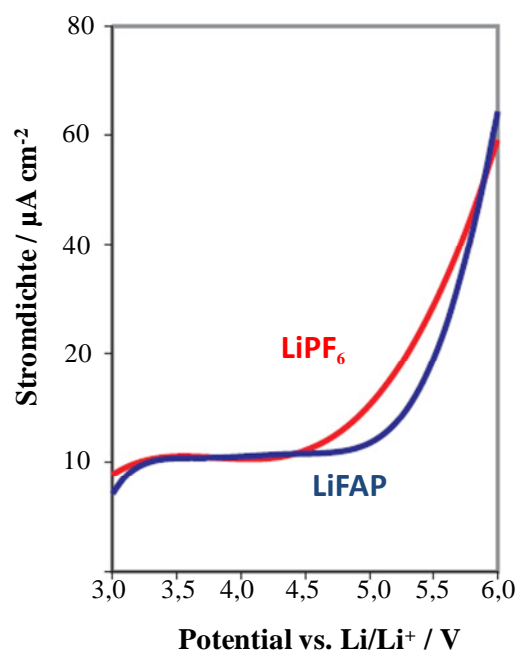


Abbildung 3.15: Elektrochemische Stabilität von LiFAP (Merck) mittels einer CV-Messung.

Im Vergleich zu LiPF_6 zeigt LiFAP eine höhere elektrochemische Stabilität im Hochvoltbereich ($> 4,5 \text{ V}$). Wegen seines hohen Molekulargewichtes und seines aufwendigen Herstellungsprozesses hat dieses Material noch nicht den Weg in die industrielle Vermarktung gefunden. Ein Auswahlkriterium für die Additive ist die Optimierung der SEI (Solid Electrolyte Interface).

3.4. Separator

Eine mikroporöse Membran dient als Separator, damit ein direkter Kontakt bzw. Kurzschluss zwischen der positiven und negativen Elektrode in der Lithium-Ionen-Zelle vermieden wird. An Separatoren werden besondere Anforderungen gestellt. Sie müssen chemisch und elektrochemisch stabil sein. Die Benetzbarkeit, Elektrolytaufnahmemenge und Speicherungsvermögen sind weitere wichtige Faktoren, welche die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit einer Zelle beeinflussen.

Die dickeren Separatoren führen zu einem hohen Widerstand und somit einer geringeren elektrochemischen Performance. Darüber hinaus müssen weitere Faktoren, wie zum Beispiel die hohe Sicherheit und geringe Produktionskosten, gewährleistet sein. In der Regel weisen die Separatoren eine Dicke von ca. 15 - 30 μm auf. Die Porosität der Separatoren spielt in den Lithium-Ionen-Batterien eine weitere wichtige Rolle. Diese beeinflusst die Durchlässigkeit und gewährleistet somit ein größeres Elektrolytreservoir. Erhebliche Nachteile von ungleichmäßiger Porosität sind ungleichmäßige Stromdichten und eine schnelle Alterung von Elektroden. Um einen elektrischen Kontakt durch lose Elektrodenpartikel sowie das Dendritenwachstum zu unterbinden, müssen die Poren klein sein. Neben der Porosität muss die Porengrößenverteilung betrachtet werden. Eine homogene Porengrößenverteilung bietet den Vorteil, dass eine einheitliche Stromdichte und somit eine einheitliche Alterung der Elektrodenzelle erreicht wird. In Abbildung 3.16 sind eine REM-Aufnahme und die wichtigen Parameter der Celgard-Separatoren dargestellt.

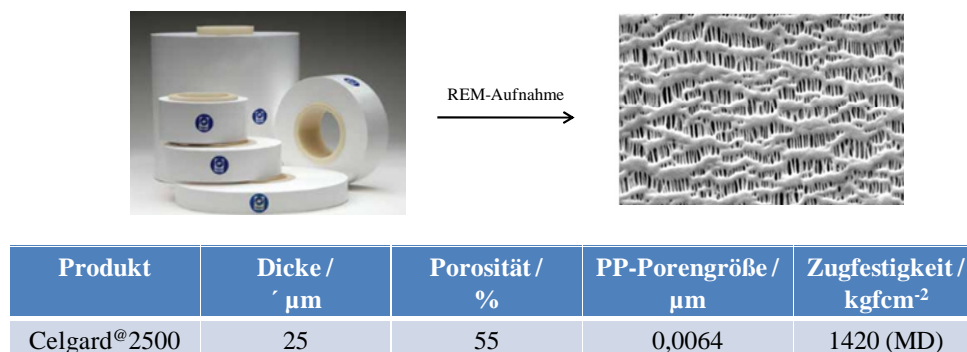


Abbildung 3.16: Celgard®2500-Separatoren und die wichtigen Parameter [80] .

Diese Separatoren, bestehen aus Polypropylen (Monoschicht-Struktur). Sie sind geeignet für die Anwendung als Separatoren in Lithium-Ionen-Batterien, weil sie die Leistungsfähigkeit der Batterie-Zelle erhöhen können. Weiterhin zeichnen sie sich aus:

- Hohe thermische Stabilität
- Hohe chemische Stabilität gegenüber Säure und Base
- Homogene Porengrößenverteilung
- Einfache Anwendung.

Die REM-Aufnahme der Separatoren ist in Abbildung 3.16 gezeigt. Eine raue Oberfläche mit homogener Verteilung wird beobachtet. Diese Separatoren zeigen keinen Schrumpf und somit wird eine hohe thermische Stabilität erreicht.

4. Grundlagen Methoden

Das folgende Kapitel beschreibt die Grundlagen der Herstellung der Kathodenmaterialien sowie deren Charakterisierung. Die in Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Kathodenmaterialien werden mit Hilfe der Sol-Gel- und Pechini-Methode hergestellt. Zur Untersuchung der Stabilität der Kathodenmaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit wird die simultane thermische Analyse verwendet. Anschließend erfolgt die physikalische Charakterisierung der hergestellten Materialien mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Infrarot- (IR-), Raman-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Darüber hinaus wurden als elektrochemische Methoden zyklische Voltammetrie, galvanostatische Zyklierung und Impedanzspektroskopie eingesetzt.

4.1. Präparation von Kathodenmaterialien

4.1.1. Sol-Gel-Methode

Diese Synthesemethode wird in der chemischen Nanotechnologie verwendet, um die Oberflächen zu beschichten oder keramische Werkstoffe herzustellen. Außerdem wird es auch für die optische Datenspeicherung verwendet [81].

Die Vorteile des Sol-Gel-Prozesses sind:

- hohe Reinheit des Reaktionsprodukts
- hohe Homogenität des Precursors
- niedrige Prozesstemperatur
- einfache Synthese
- Materialien können in beliebiger Form mit bestimmter Zusammensetzung hergestellt werden, z. B. Dünn-, Dickschichten, Komposite, Pulver, etc. (siehe Abbildung 4.1).

Die wichtigsten Nachteile der Sol-Gel-Synthese stellen hohe Kosten und Luftempfindlichkeit der Precursors dar. Außerdem ist der Prozess zeitaufwändig insbesondere für die Synthese, Alterung und Trocknung des Produkts. Abbildung 4.1 beschreibt das Prinzip des Sol-Gel-Prozesses.

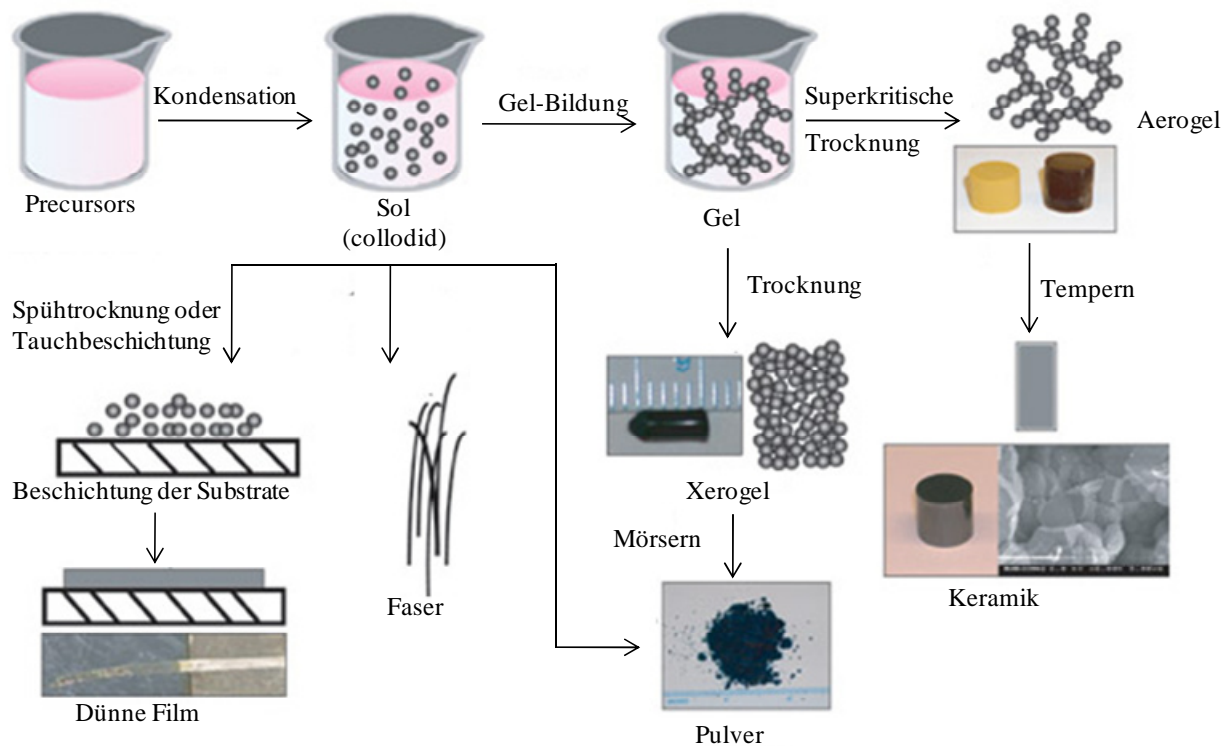


Abbildung 4.1: Prinzip des Sol-Gel-Prozesses [82].

Als Precursor werden Startreagenzien bezeichnet. Prinzipiell bestehen die Precursoren in einem Sol-Gel-Prozess aus einem metallischen oder nichtmetallischen Zentralatom, welches von Liganden umgeben ist. Kolloidale Lösungen, bei denen ein Stoff in einem Dispersionsmittel verteilt ist, werden als Sole bezeichnet. Durch die Koagulation der Sole entstehen gelatineartige und lösungsmittelhaltige Gele, die aus einem festen, unregelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk und einer Flüssigkeit bestehen. Falls Gele bei Atmosphärendruck und geringer Temperatur getrocknet werden, erhält man Xerogele. Unter überkritischer Trocknung erhält man Aerogele. Nach einem Tempern bei hoher Temperatur wird das Reaktionsprodukt erhalten.

4.1.2. Pechini-Methode

Diese Methode wurde in 1967 von P. Pechini entwickelt, um Blei- oder Erdalkalititanate und Niobate herzustellen. Bei dem Prozess bilden die Metalle Komplexe, die beim Erhitzen in Polyester umgewandelt werden, wobei sich die Metall-Ionen inhomogen verteilen.

Die Pechini-Methode wird in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Über die Polymerisation von Metallkomplexen bildet sich nanoskalige Partikel unter folgenden Voraussetzungen:

- Chelatliganden sollen polymerisierbar oder polykondensierbar sein.
- Kontrolle der Reaktionsrate durch Komplexierungsmittel wie Zitronensäure.

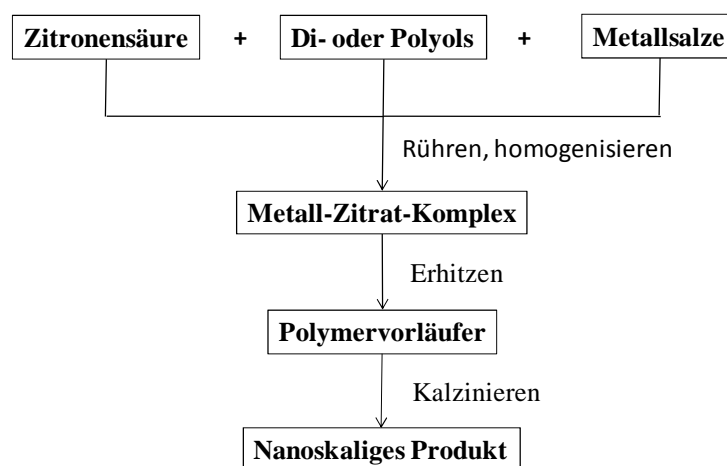


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Pechini-Methode.

Als Precursor dient eine Mischung von Zitronensäure, Di- oder Polyol und Metallsalzen. Nach dem Rühren wird die Lösung erhitzt, damit das Lösungsmittel entfernt wird und somit eine Metall-Zitrat-Komplexbildung entsteht. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich eine vernetzte Struktur aus Metallverbindung und den organischen Reaktanden. Anschließend folgt ein Kalzinierungsschritt unter Stickstoff-, Argon- oder Luft-Atmosphäre, dabei werden die organischen Bestandteile entfernt und ein nanoskaliges Produkt bildet sich.

4.2. STA-Analyse

Thermische Analyse wird verwendet, um die thermisch identifizierten physikalischen oder chemischen Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches oder von Reaktionsgemischen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit zu untersuchen. Materialien wie Legierungen, Keramiken, Polymere, Gläser, etc. werden mittels thermischer Analyse charakterisiert. In der Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Methoden der thermischen Analyse aufgelistet.

Tabelle 4.1: Unterschiedliche Methode der thermischen Analyse.

Methode	Symbol	Messung
Thermogravimetrie	TG	Masseänderung
Differentielle Thermogravimetrie	DTG	Erste Ableitung der Massenänderung
Differenzthermoanalyse	DTA	Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe
Simultane Thermische Analyse	STA	Siehe DTA+TG
Dynamische Differenzkalorimetrie	DSC	Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe

Wenn gasförmige Komponenten an den Reaktion beteiligt sind, die sich in die Probe ein bzw. anlagern, oder aus ihr austreten (wie bei der Oxidation, Reduktion, Reaktion oder Zersetzung), dann ändert sich die Masse der Probe. Bei der Thermogravimetrie wird die Masse bzw. die Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. Um die Änderung der Masse zu bestimmen, wird eine elektrisch- und mechanisch kompensierende Waage verwendet. Beim Erhitzen der hergestellten Komposite wurde der Wärmefluss mittels DSC auf mögliche endo- und exotherme Effekte bei definierter Gasatmosphäre untersucht, um das Umwandlungsverhalten zu analysieren und die Phasenumwandlungstemperaturen zu bestimmen. Bei der DSC wird die Wärme der zu untersuchenden Komposite im Vergleich zur Wärme eines inerten Referenzmaterials aufgenommen. Dabei werden beiden Proben mit einer konstanten Rate aufgeheizt bzw. abgekühlt. Das verwendete Referenzmaterial muss gegenüber der Umgebung chemisch inert und im Temperaturmessbereich stabil sein. Häufig kann Aluminiumoxid als Referenzmaterial bis zu einer Temperatur von 1200 °C eingesetzt werden.

Die Differenzthermoanalyse (DTA) erlaubt, Aussagen über Wärmetönung eines Prozesses zu treffen. Bei der DTA wird die Temperatur der zu untersuchenden Probe im Vergleich zur Temperatur eines inerten Referenzmaterials aufgenommen. Durch zwei temperaturgekoppelte Thermoelemente in der zu untersuchenden Probe und Referenz wird die Temperaturdifferenz gemessen, somit werden Aussagen über Reaktionstemperatur, Reaktionswärme und Reaktionsablauf erhalten.

Für die Charakterisierung der hergestellten Kathodenmaterialien wurde die simultane thermische Analyse (STA) in der Apparatur STA 429-Netzsch mit Kopplungsmöglichkeit zu einem Balzers QMA 400 Massenspektrometer durchgeführt (siehe Abbildung 4.3).



Abbildung 4.3: Bild einer STA-Messstation.

Dieses Massenspektrometer wird zur Messung der Konzentrationen von gasförmigen Edukten und Produkten verwendet. Die Probe wurde einem Temperaturprogramm bei definierter Gasatmosphäre (Stickstoff) in einer

Messzelle ausgesetzt. Die Massen der Probeneinwaagen lagen bei ca. 1500 mg. Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 5 Kmin^{-1} von Raumtemperatur auf $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Dabei werden die simultane Messung von Massenänderung mittels Thermogravimetrie (TG) und Temperaturdifferenz mittels Differenzthermoanalyse (DTA) während eines temperaturkontrollierten Programms durchgeführt [83]. Zur Durchführung der Messungen und Auswertung der STA-Analyse dient die Proteus-Software.

4.3. Charakterisierungsmethoden

4.3.1. Rasterelektronenmikroskop

Zur Analyse der Oberflächenmorphologie der von der Sol-Gel-Synthese hergestellten Kathodenmaterialien wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen am Gerät Philipp XL 30 FEG durchgeführt. Dieses Gerät verfügt über SE- und BE-Detektoren zur Abbildung der Oberfläche sowie EDX-Detektor zur Elementaranalyse. Die Vorteile der Rasterelektronenmikroskopie sind die

- einfache Elektronenoptik
- problemlose elektronische Signalverarbeitung
- sehr große Schärfentiefe
- stufenlose Vergrößerung
- Verwendung großer und kompakter Probe
- einfache Präparation.

Eine kleine Probenmenge wurde mit Hilfe von doppelseitig klebenden Kohlenstoff-Tapes direkt auf einem Aluminium-Probenteller fixiert. Die getemperten Proben wurden in eine Probenkammer eingebracht, in welcher ein Vakuum erzeugt wurde. Die REM-Aufnahmen wurden bei einer Spannung von 15 kV und einem Kathodenstrom von $70 \mu\text{A}$ durchgeführt. Für nicht-leitfähige Proben wird eine sehr dünne Gold-Schicht vor der REM-Aufnahme aufgesputtert. Dann ist es möglich, die Oberfläche der Prüfkörper mittels eines Elektronenstrahls abzutasten.

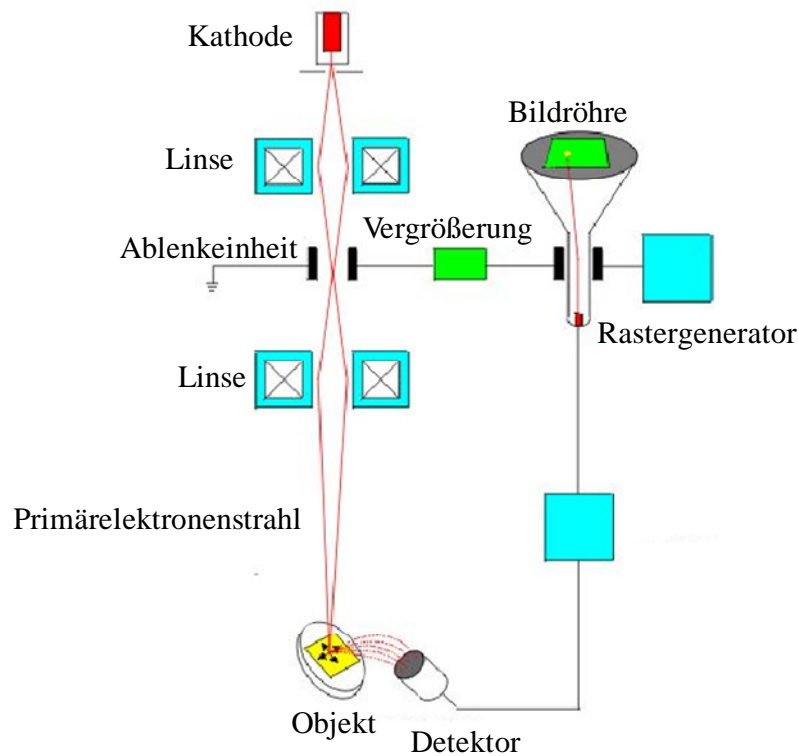


Abbildung 4.4: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [84].

Auf die Oberfläche der Kathodenmaterialien trifft der eng gebündelte Primärelektronenstrahl punktförmig und anschließend werden die Sekundärelektronen emittiert (siehe Abbildung 4.4). An den getroffenen Atomkernen werden die BSE-Elektronen in tieferen Probenbereichen elastisch reflektiert. Sowohl die energiearmen Sekundärelektronen als auch die BSE rückgestreuten Elektronen werden auf den SE- und BSE-Detektor fokussiert. Dann treffen sie über eine elektronische Signalverarbeitung auf einen Leuchtstoff. Zum Zählen der Lichtblitze dient ein Photomultiplier und gibt sie als Pixel am Bildschirm wieder. Die Helligkeit der Pixel nimmt mit der steigenden Anzahl von Elektronen zu. Als Rasterung wird der Vorgang bezeichnet, dass der Primärstrahl zeilenweise über die Oberfläche geführt wird. Eine Stelle auf Oberfläche der Materialien wurde mit Hilfe einer vertikalen Feinjustierung fokussiert. Zur Erhöhung der Auflösung von REM-Aufnahmen wurde die Scan-Geschwindigkeit verringert. Es ist möglich, die Proben zu bewegen und die komplette Oberfläche abzurasten und zu analysieren.

4.3.2. Transmissionselektronenmikroskop

Für die Charakterisierung der atomaren Struktur von Probenbereichen auch mit viel wenigen Nanometer Größe ist TEM eine geeignete Methode. Das Prinzip der TEM wird in Abbildung 4.5 dargestellt.

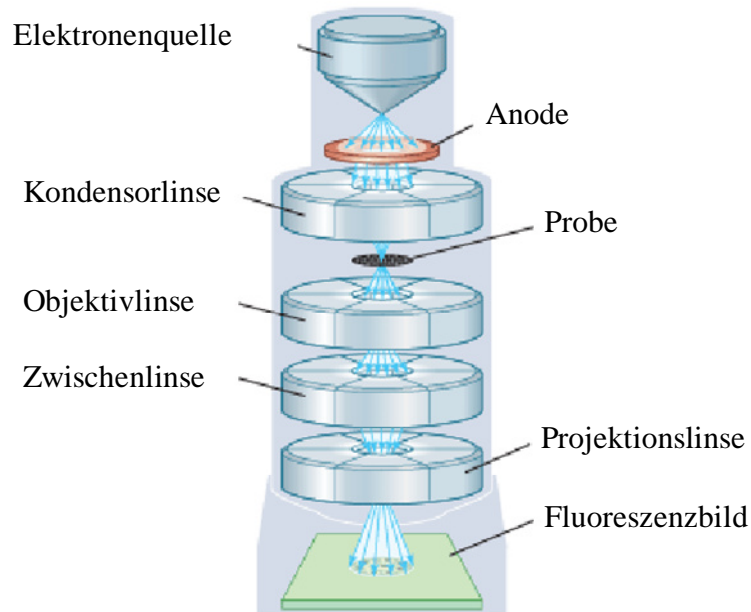


Abbildung 4.5: Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie [85].

Aus einer geheizten Feldemissionskathode treten Elektronen aus, die durch Anlegen einer Spannung in Richtung Anode auf eine definierte Energie beschleunigt werden. Bei einer Spannung von 200 kV besitzen die Elektronen eine de Broglie-Wellenlänge von 2,5 pm. Normalerweise beträgt die verwendete Beschleunigungsspannung 80-400 kV. Durch mehrstufiges Linsensystem aus stromdurchflossenen Spulen wird der Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Bei einer elastischen Streuung werden die Elektronen durch die positiv geladenen Kerne abgelenkt. Die Energie bleibt erhalten. Diese elastische Streuung ist für die Bilderzeugung verantwortlich. Durch eine weitere magnetische Spule werden die elastisch gestreuten Elektronen auf die Bildebene projiziert, wo ein fluoreszierendes Abbild der Probe erzeugt wird [86].

Ergänzend zu REM wurden TEM-Aufnahmen der in dieser Arbeit hergestellten Probe an einem JEM-2100F der Firma JEOL (Tokyo, Japan) durchgeführt. Das Transmissionsmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben. Die Schottky Feldemissionskathode kann bei extrem kleinen Strahldurchmessern von bis zu $< 0,5$ nm sehr hohe, langzeitstabile Ströme liefern. Mit einer vollständig rotationsfreien Elektronenoptik wird die Zuordnung von TEM-Bildern und Beugungsbildern vereinfacht. Programmierbares Abspeichern und Wiederanfahren von Positionen wird anhand eines neu entwickelten side-entry-Goniometers mit 5-Achsen Monitorisierung ermöglicht. Für die X/Y-Bewegung des Goniometers sind Piezoelemente integriert, die eine kontinuierliche Bewegung der zu untersuchenden Proben bei höchsten Vergrößerungen ermöglichen. Außerdem wird eine 3D-Rekonstruktion berechnet und mit einer 3D-Visualisierungssoftware das rekonstruierte Objekt dargestellt.

4.3.3. Röntgendiffraktometer

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine geeignete Methode, um kristalline Materialien sowohl qualitativ als auch quantitativ zu analysieren. Die Röntgendiffraktogramme der Kathodenmaterialien wurden mittels eines Röntgendiffraktometers des Typs Bruker D8 gemessen (siehe Abbildung 4.6). Die Gitterparameter der untersuchten Proben werden mit Hilfe einer Software Fullprof bestimmt.



Abbildung 4.6: Röntgendiffraktometer mit einem energiedispersiven Detektor.

In dieser Arbeit erfolgten die Aufnahmen mit einer $\text{Cu-K}\alpha_{1+2}$ -Strahlung ($\alpha_1 = 1,54051$; $\alpha_2 = 1,5442$) in einem Winkelbereich von $2\theta = 10\text{--}85^\circ$. Weil die hergestellten Komposite luftstabil sind, wurden die Aufnahmen bei Raumtemperatur und an Luft durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden auf einen röntgenamorphen Kunststoff-Probenträger aufgebracht. Die Röntgendiffraktogramme wurden in Bragg-Brentano-Geometrie vermessen, in der die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls in Abhängigkeit vom Beugungswinkel von einem Detektor erfasst wird. Die reflektierten Strahlen interferieren konstruktiv oder destruktiv. Bei einer konstruktiven Interferenz wird der reflektierte Strahl verstärkt, während es bei einer destruktiven Interferenz abgeschwächt oder ausgelöscht wird. Es gibt zwei Bedingungen für konstruktive Interferenzen:

- Der gleiche Winkel zwischen den streuenden Ebenen und dem einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl. Dieser wird als Bragg-Winkel genannt.
- Erfüllung der Bragg-Gleichung.

Durch die Bragg-Gleichung wird der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ , des gegebenen Netzebenenabstandes d_{hkl} und des erwarteten Beugungswinkels θ beschrieben (siehe Gleichung 4.1). Falls die Bragg-Bedingung erfüllt wird, tritt ein Röntgenreflex auf.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

n ist die Ordnung des Reflexes. Der Netzebenenabstand d lässt sich für kubische Kristalle durch die Miller-Indizes h , k und l der betreffenden Netzebenen bestimmen.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Im orthorhombischen Kristallsystem ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

a , b und c sind die Gitterkonstanten.

4.3.4. Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie wird verwendet, um Strukturen unbekannter Substanzen aufzuklären oder bekannte Substanzen quantitativ zu vermessen. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und Optimierung der Messzeiten werden Fourier-Transform-Infrarotspektrometer eingesetzt. In dieser Arbeit werden die von der Sol-Gel-Methode hergestellten Komposite mit Hilfe eines FT-IR-Spektrometers vom Typ 670-IR der Firma Varian untersucht. Die zu untersuchenden Komposite wurden mit einem Einbettungsmittel vermischt und unter 60 kN zu Presslingen mit 1 cm im Durchmesser gepresst. Als Einbettungsmittel wird Kaliumbromid KBr verwendet. Die Probe wurde in einem Messbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mehrfach gemessen. Die Anzahl von Scans betrug 64. Als Referenz dient eine Messung einer KBr-Probe. Alle Messungen wurden unter Luft bei RT durchgeführt. Software Varian's Resolutions ProTM wurde zur Analyse und Auswertung der FT-IR-Daten eingesetzt.

4.3.5. Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wurden die hergestellten Komposite mit monochromatischem Licht bestrahlt, anschließend wurden die Frequenzen in dem von den Proben gestreuten Licht beobachtet. Der Detektor befindet sich senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichtstrahls, damit er von Streulicht erreicht werden kann.

Raman-Spektren von den zu untersuchenden Kompositen wurden mittels eines Spektrometers vom Typ LabRAM HR800 der Firma Horiba Jobin Yvon aufgenommen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter Luft durchgeführt. Zur Anregung der Moleküle dient ein Argon-Multiline-Laser mit Wellenlängen von 488 nm, 514,5 nm und 633 nm. Bei den Raman-Messungen wurde die Anregungswellenlänge gewählt, um die Überlagerung der Raman-Signale mit Fluoreszenzuntergrund zu vermeiden.

4.3.6. Röntgen-Photoelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Elektronenstruktur sowie der chemischen Zusammensetzungen von Molekülen und Festkörper ist die Röntgen-Photoelektronenmikroskopie eine wichtige Methode. In diesem Abschnitt wird die Grundlage dieser Methode erläutert.

Abbildung 4.7 zeigt den schematischen Aufbau eines Röntgen-Photoelektronenspektrometers. Grundsätzlich besteht ein XP-Spektrometer aus einer Röntgenquelle, einem elektrostatischen Analysator und einem Detektor für Elektronen.

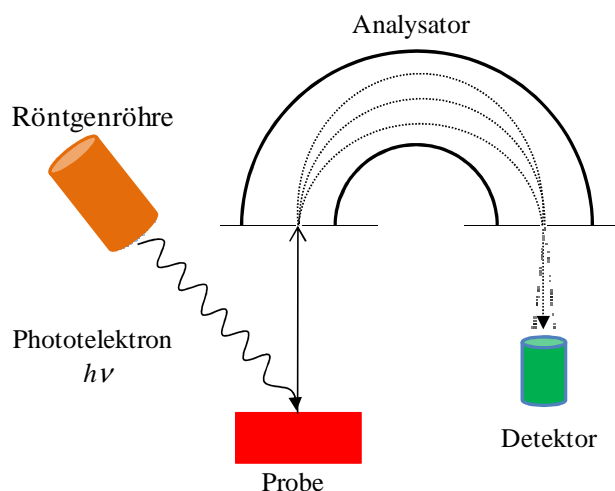


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau eines Röntgen-Photoelektronenspektrometers [87].

Wird eine Festkörper-Probe mit Photonen der Energie $h\nu$ bestrahlt, werden Photoelektronen aus oberflächennahen Atomen der Probe emittiert. Mittels einer elektrostatischen Linsenoptik werden die emittierten Photoelektronen auf einen Eintrittsspalt eines Analysators fokussiert. Der Analysator, der aus zwei konzentriert angeordneten Halbkugeln besteht, wird so eingestellt, dass ihn nur Elektronen einer bestimmten Energie passieren können. Danach werden die Elektronen mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers (Channeltron) detektiert.

Da bei diesem Prozess die Energie erhalten bleibt, somit ergibt sich die kinetische Energie des Photoelektrons:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_P \quad (\text{Gl. 4.4})$$

E_{kin} : Die kinetische Energie des Photoelektrons

$h\nu$: Energie des Photons

E_B : Bindungsenergie

ϕ_P : Austrittsarbeit des Festkörpers

Die im Spektrometer gemessene kinetische Energie ergibt sich dann nach Gleichung 4.4 und 4.5 zu:

$$E_{kin}^{Spek} = E_{kin} - (\phi_{Spek} - \phi_P) = h\nu - E_B - \phi_{Spek} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Da die Austrittsarbeit des Spektrometers konstant ist, berechnet sich die Bindungsenergie zu:

$$E_B = h\nu - E_{kin}^{Spek} - \phi_{Spek} \quad (Gl. 4.6)$$

Nach der Sol-Gel-Synthese werden die hergestellten Kathodenmaterialien mittels XPS untersucht. Neben der Elementzusammensetzung können die chemischen Bindungszustände der jeweils erhaltenen Elemente bestimmt werden. Darüber hinaus kann eine quantitative Aussage über den Anteil der Elemente über die Fläche der Emissions-Peaks getroffen werden.

In XP-Spektren treten Satellitenlinien auf. Das emittierte Photoelektron gibt einen Teil seiner Energie an ein zurückbleibendes Elektron ab. Erfolgt die Anregung eines Sekundärelektrons in einen unbesetzten gebundenen Zustand, werden die Satelliten shake-up genannt. Bei einer Anregung in Kontinuumszustände werden die Satelliten als shake-off genannt (Endzustandseffekte).

Für die qualitative Analyse bzw. die relativen Konzentrationen der Elemente in einer Probe gilt folgender vereinfachter Zusammenhang:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \cdot ASF_B}{I_B \cdot ASF_A} \quad (Gl. 4.7)$$

I_A (I_B) ist die Intensität des Elements A (B). Als Intensität betrachtet man die Fläche unter der Emissionslinie.

ASF_A (ASF_B) ist der empirische Empfindlichkeitsfaktor des Elements A (B). Dieser Faktor enthält den Ionisationsquerschnitt, die Spektrometerempfindlichkeit, die Transmissionsfunktion und die Austrittstiefen. Diese Werte können auf die Höhe oder auf die Fläche der Emissionslinie bezogen sein.

4.4. Elektrochemische Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die Methode der Zyklovoltammetrie und der galvanostatischen Messungen detailliert beschrieben. Bei der Zyklovoltammetrie werden Informationen über Redox-Prozesse wie Position der Plateaus (Oxidations- und Reduktionspeak) und Stabilität des Elektrolyten erhalten. Die galvanostatischen Messungen wurden in Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, um den Verlauf der Spannung in Abhängigkeit der Zeit zu analysieren und die spezifischen Kapazitäten der Elektroden zu bestimmen.

4.4.1. Zyklovoltammetrie

Zur Untersuchung von Lithium-Ionen-Batterien wird die Methode der Zyklovoltammetrie verwendet. In Abbildung 4.8 wird das Zellpotential als Funktion der Zeit gezeigt. Weiterhin wird die Stromstärke als Funktion des Zellpotentials dargestellt.

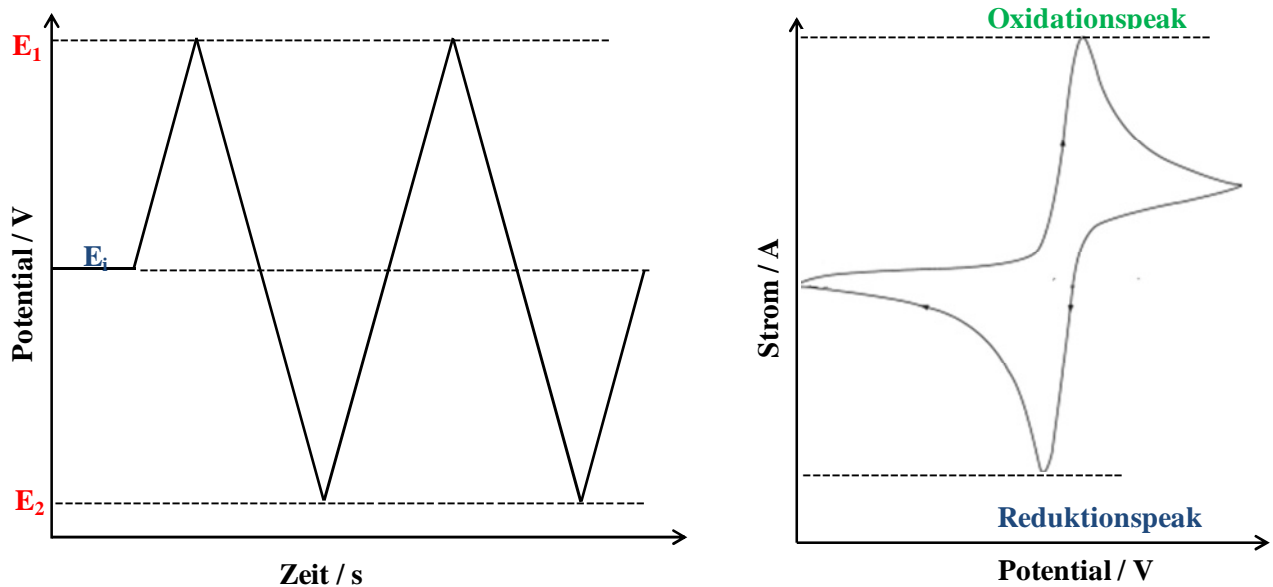


Abbildung 4.8: Spannung-Zeit und Spannung-Strom-Verlauf in einem Zyklovoltammogramm.

Die Zyklovoltammetrie wird als Dreieckspannungsmethode bezeichnet. Eine CV-Apparatur besteht aus einer Arbeitselektrode AE, einer Gegenelektrode GE, einer Referenzelektrode RE, einem Funktionsgenerator, einem Potentiostat und einer Messzelle. Die AE besteht aus einem inerten Material, wie bspw. Platin oder Gold. An der Arbeitselektrode laufen die Redox-Reaktionen ab. Die Referenzelektrode dient als „Potential-Nullpunkt“. Der Funktionsgenerator dient zur Lieferung einer Sollspannung U_{soll} zwischen Arbeitselektrode AE und RE. Mittels des Potentiostats wird die Spannungsänderung gemessen. Außerdem wird der Strom registriert und gegen die vorgegebene Spannung aufgetragen.

Ausgehend von einem Anfangspotential E_i wird das Potential zeitlich linear verändert. Nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_1 wird das Potential wieder zum Anfangspotential oder einem zweiten Umkehrpotential E_2 zurückgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit wird während des Zyklrierens konstant gehalten. Die Vorschubgeschwindigkeit ist als die erste Ableitung des Potentials nach der Zeit definiert.

$$v = \left| \frac{dE}{dt} \right| \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Abhängig von der Elektrodengeometrie kann die Vorschubgeschwindigkeit variiert werden ($0,05\text{-}200000 \text{ Vs}^{-1}$). Bei dieser Messung wird der Strom registriert und gegen die vorgegebene Spannung aufgetragen. Wenn elektrochemische Reaktionen in dem gewählten Spannungsbereich ablaufen, werden Stromspitzen bei dem Zyklovoltammogramm beobachtet. Die Stromspitzen sind für die elektrochemische Charakterisierung besonders interessant, weil die Art der Reaktionen charakterisiert werden kann. Die Form und Potentialdifferenz der Strompeaks ist durch Transportprozesse in und an der Elektrode beeinflusst. Im Gegensatz zu Potential-Kurven im flüssigen Elektrolyten sind diese für die aktiven Elektroden in Batterien noch kaum konsistent zu

interpretieren. Bei einer irreversiblen Reaktion wird kein Rücklaufpeak beobachtet oder der Rücklaufpeak ist deutlich kleiner.

4.4.2. Galvanostatische Methode

Bei galvanostatischen Messungen der Batterie wird die Stromquelle so eingestellt, dass der zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode fließende Strom konstant bleibt. Der Strom ist positiv / negativ beim Laden / Entladen, dabei wird die Zellspannung gemessen.

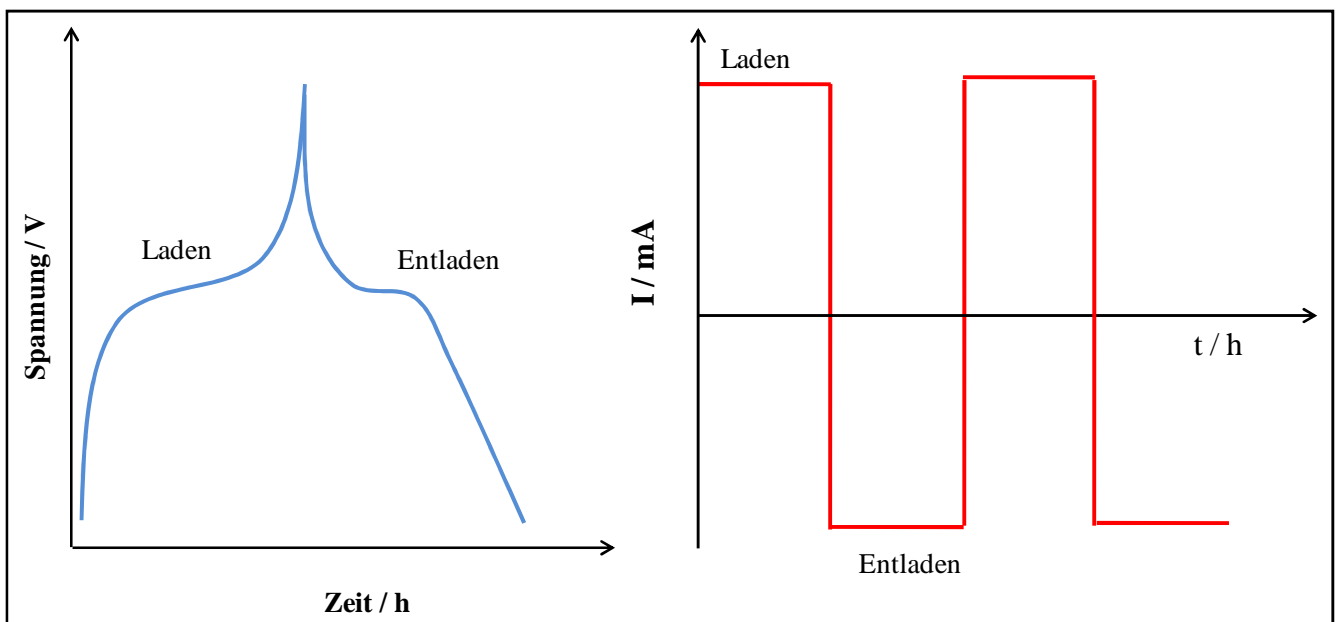


Abbildung 4.9: Galvanostatisches Messen der Batterien.

Die Kapazität einer Batterie kann bei verschiedenen C-Raten anhand der folgenden Gleichung berechnet werden.

$$C = \int I \cdot dt \quad (\text{Gl. 4.9})$$

I: der vorgegebene Strom (mA)

t: Dauer des Lade- / Entladevorgangs (h)

Die theoretische Ladung eines Kathodenmaterials lässt sich nach dem Faraday-Gesetz bestimmen:

$$Q_{\text{theo}} = n \cdot z \cdot F = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Somit wird die spezifische Kapazität nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$Q_{\text{theo}}^{\text{spez}} = \frac{Q_{\text{theo}}}{m} = \frac{z \cdot F}{M} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Die Redoxpotentiale sind umso unschärfer, je schneller die Laderate gewählt ist. Außerdem ist die berechnete Kapazität höher, je langsamer die Laderate gewählt ist.

4.4.3. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie

Zur Untersuchung des Wachstums der Grenzflächenschichten und der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden wird die Impedanzspektroskopie eingesetzt. An die zu untersuchende Probe wird eine Wechselspannung $U(t)$ mit einer Kreisfrequenz ω angelegt (siehe Abbildung 4.10).

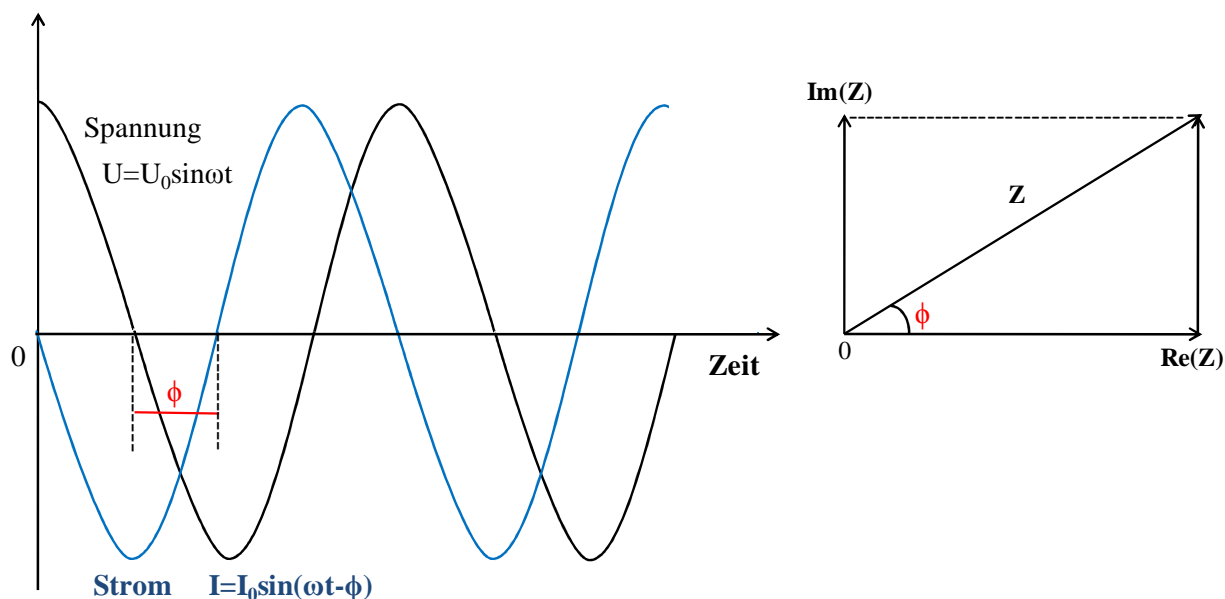


Abbildung 4.10: Wechselstrom und Wechselspannung als Funktion der Zeit (links); Darstellung der Impedanz durch Real- und Imaginärteil.

Die Impedanz ist definiert gemäß:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cdot e^{i(\omega t)}}{I_0 \cdot e^{i(\omega t - \varphi)}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i\varphi} = \frac{U_0}{I_0} (\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Die Impedanz Z lässt sich durch einen Realteil Z_{real} und einen Imaginärteil Z_{im} ausdrücken:

$$Z = Z_{\text{real}} + iZ_{\text{im}} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Der Realteil und der Imaginärteil ergeben sich wie folgt:

$$Z_{\text{real}} = \frac{U_0}{I_0} \cos \varphi$$

$$Z_{\text{im}} = \frac{U_0}{I_0} \sin \varphi \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Wobei der Impedanzbetrag wie folgt definiert ist:

$$|Z| = \sqrt{(Z_{real})^2 + (Z_{im})^2} \quad (\text{Gl. 4.15})$$

Für ideale Fälle zeigt der Nyquist-Plot einer einfachen RC-Schaltung einen exakten Halbkreis. In Abbildung y4.11 wird Z_{im} gegen Z_{real} aufgetragen (Nyquist-Plot).

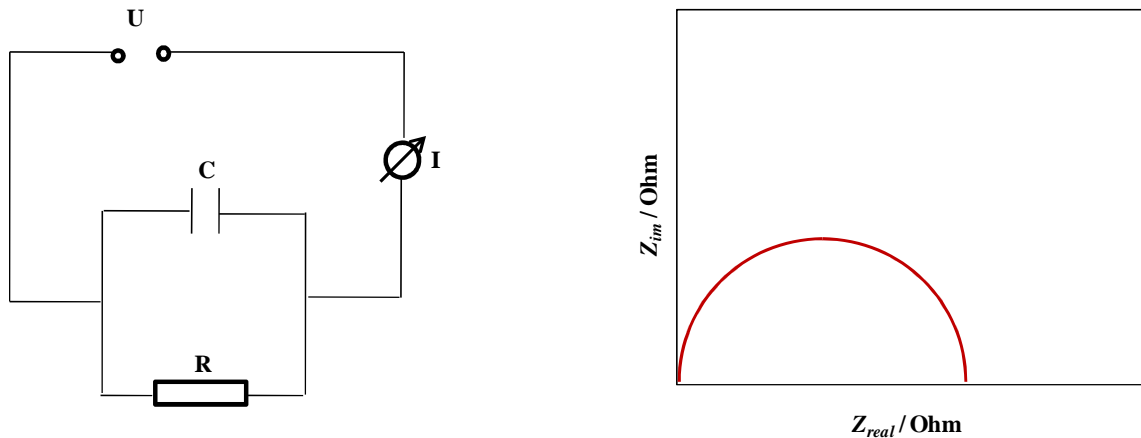


Abbildung 4.11: Nyquist-Plot einer einfachen RC-Schaltung.

Bei Impedanzspektren von realen Elektroden treten erhebliche Abweichungen auf, wobei oftmals abgeflachte Halbkreise beobachtet werden. Somit kann ein Ersatzschaltbild für die Interpretation gefunden werden (siehe Abbildung 4.12). Im Ersatzschaltbild werden die für die elektrochemische Untersuchung relevanten Prozesse abgebildet.

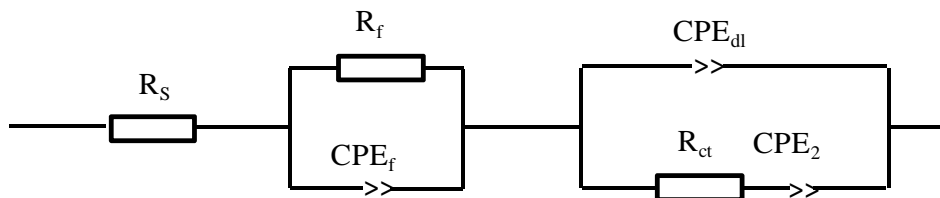


Abbildung 4.12: Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle für Lithium-Ionen-Batterien.

Zur Beschreibung realer Messungen sind die Parameter R und C nicht ausreichend. In Batteriesystemen liegen keine glatten Oberflächen der Elektrode vor sondern sie sind rau und porös. Deshalb wird ein zusätzliches Element, das konstante Phasenelement (Constant Phase Element, CPE) eingeführt. Die CPE- Impedanz nimmt mit zunehmender Frequenz ab und wird in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Bedeutung der einzelnen Parameter R_s , R_f , CPE_f , CPE_{dl} , R_{ct} und CPE_2 wird später detailliert erklärt (siehe Kap. 6.6.3).

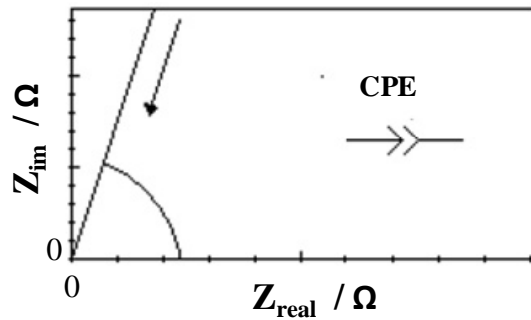


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung einer Constant-Phase-Element-Impedanz.

Das CPE, mit Kapazität Q , kann nicht-ideale Bedingungen beschreiben. Durch Variation der Hochzahl P (frequenzunabhängiger, empirisch zu bestimmender Faktor) während der Anpassung der Messdaten wird das CPE in verschiedene andere Impedanzelemente übergehen.

$$Z_w = \frac{1}{T(i\omega)^P} \quad (\text{Gl. 4.16})$$

1. $P = 1$: CPE geht in einen Kondensator über
2. $P = 0$: CPE geht in einen Widerstand über
3. $P = 0,5$: CPE geht in eine Warburg-Impedanz über

Der Warburg-Impedanz lässt sich aus der folgenden Gleichung berechnen:

$$Z_w = \sigma(i\omega)^{-1/2} \quad (\text{Gl. 4.17})$$

σ ist der Warburg-Koeffizient.

5. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsmethoden zur Darstellung der Kathodenmaterialien erläutert. Die zwei wichtigsten Herstellungsmethoden sind Sol-Gel- und Pechini-Methode. In Abhängigkeit der Syntheseroute führt die Präparation zu Kathodenmaterialien mit unterschiedlichen morphologischen Eigenschaften und somit stark abweichenden Charakteristika. Anschließend wird in Abschnitt 5.2 auf das für die Pulver-Präparation eingesetzte Gerät (Rohröfen) eingegangen. In den Abschnitten 5.3 und 5.4 werden die Elektroden- und Zellenpräparation beschrieben.

5.1. Präparation von Kathodenmaterialien

5.1.1. Sol-Gel-Methode

Wegen der inneren Vermischung der Ausgangsverbindungen in der Reaktionslösung ist die Sol-Gel-Synthese sehr vorteilhaft, um eine relativ homogene Elementverteilung und somit eine hohe Reinheit des Reaktionsprodukts zu erreichen. Eine Variation der Synthesemethode, Konzentration, Beschichtung der elektronleitfähigen Stoffen (CNT oder CNF) mit Aktivmaterialien, und Substitution durch andere Übergangsmetalle ($M = \text{Fe}$, Co , oder Ni) haben große Einflüsse auf die Struktur und die elektrochemische Eigenschaften der Elektrodenmaterialien. Die Synthese-Strategie wird in Abbildung 5.1 zusammengefasst.

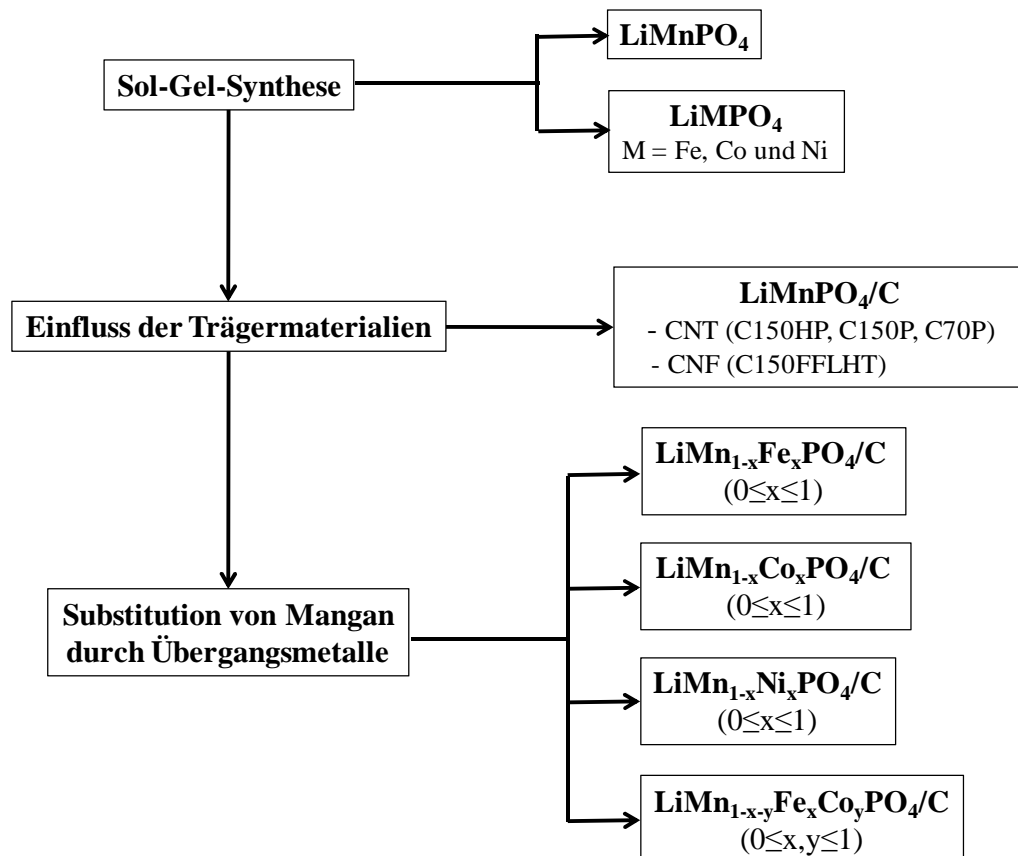


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit entwickelten Kathodenmaterialien.

Die Präparation der LiMnPO_4 -Kathodenmaterialien gliedert sich in die folgenden Schritte:

1. Herstellung der Precursorlösung
2. Alterung der Precursorlösung
3. Tempern unter Stickstoff-Atmosphäre (oder Luft-Atmosphäre, abhängig von dem entsprechenden Materialien)

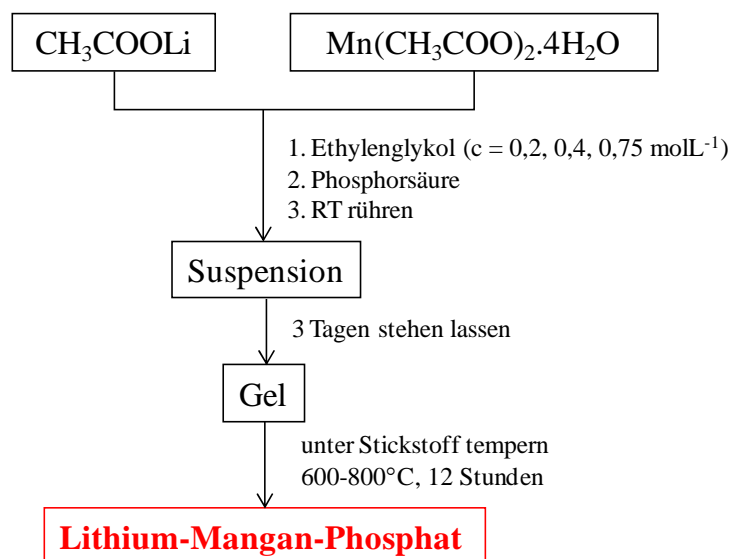


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Methode zur Synthese von Lithium-Mangan-Phosphat.

Herstellung der Precursorlösung

Im Rahmen der Sol-Gel-Synthese wird zunächst eine Precursorlösung aus den entsprechenden Metall-Acetaten hergestellt. Dazu werden Metall(II)-Acetat-Tetrahydrat (Alfa Aesar) und Lithium-Acetat (Carl Roth) in Ethylenglykol suspendiert und stark verrührt. Das Verhältnis der Komponenten Li:M:P liegt bei 1:1:1. Anschließend wird Phosphorsäure (Merck) dazu gegeben (vgl. Abbildung 5.2). Die exakten Einwaagen der Ausgangsmaterialien sind im Anhang tabelliert (siehe Anhang, Abschnitt 11.10).

Alterung

Die Reaktionsmischung wurde im Abzug für 3 Tage stehenlassen. Unter den Sol-Gel-Bedingungen bildet sich ein hochviskoses Gel.

Tempern

Das Tempern der durch Sol-Gel-Synthese hergestellten Materialien erfolgt unter Stickstoffatmosphäre, (ausgenommen für LiNiPO_4 und LiCoPO_4 , dort erfolgt das Tempern unter Luft-Atmosphäre). Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

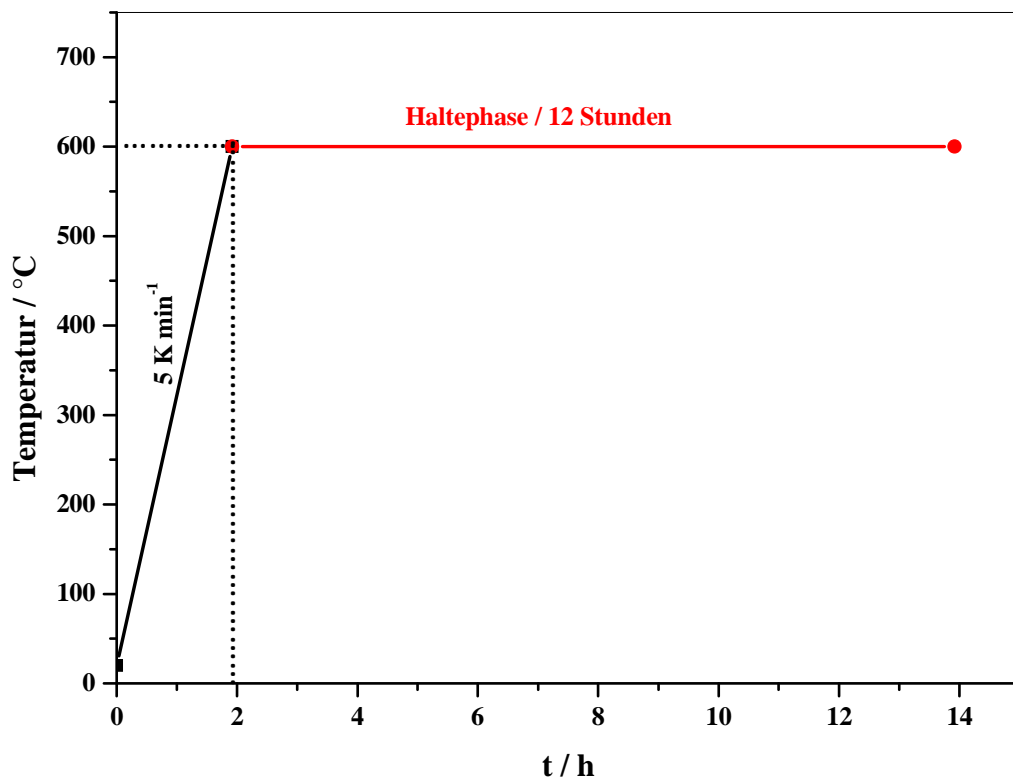


Abbildung 5.3: Temperaturprogramm des Temperns der Kathodenmaterialien.

Zunächst wird die Apparatur bei Raumtemperatur für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um Luftsauerstoff zu entfernen. Das daraus resultierende Gel wurde 12 Stunden unter Stickstoff mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} aufgeheizt und diese Temperatur für 12 Stunden gehalten. Das Abkühlen auf Raumtemperatur findet ebenfalls unter Stickstoff-Atmosphäre statt. Nach dem Tempern wird ein schwarzer Feststoff ausgebildet.

Die Präparation der LiMnPO_4/C -Komposit-Kathodenmaterialien:

Die Präparation von LiMnPO_4/C -Kompositen gliedert sich ebenfalls in die Schritte: Herstellung der Precursorlösung, Alterung der Precursorlösung und Tempern. In Abbildung 5.4 ist ein Schema der Präparation der Komposit-Kathodenmaterialien gezeigt.

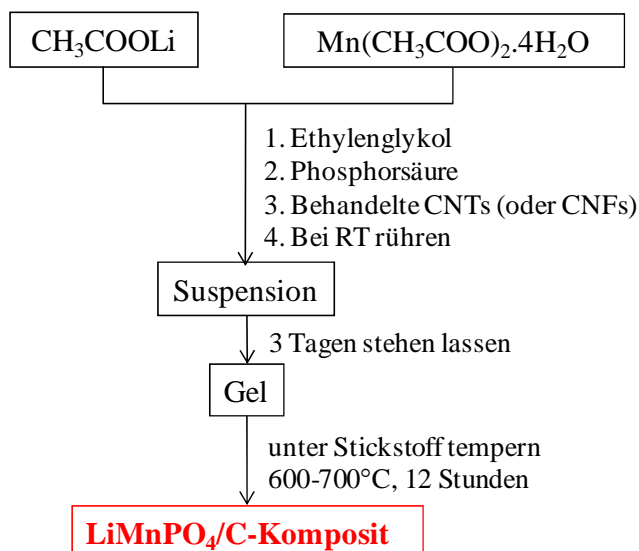


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Methode zur Synthese von LiMnPO_4/C -Kompositen.

Vor der Sol-Gel-Synthese wurde eine Behandlung durch Salpetersäure durchgeführt, um die Haftung zu verbessern. Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) oder Kohlenstoff-Nanofaser (CNF) wurden in Salpetersäure suspendiert. Die Suspension wird mit einer Aufheizrate von 5 K min^{-1} auf 80°C aufgeheizt und anschließend über einen Zeitraum von 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Zuletzt wird die Probe auf RT abgekühlt. Anschließend wird der behandelte Kohlenstoff (CNF oder CNT) von der Säure abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Im Anschluss wird die Probe im Trockenschrank über Nacht bei 100°C getrocknet.

Für die Herstellung von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$ und $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositen besteht die Precursorlösung aus den Mischungen der entsprechenden Metallacetate, wobei die verwendeten Materialien in Anhang zusammengefasst sind (vgl. Abschnitt 11.10). Bei der Synthese der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite ist zu berücksichtigen, dass die verwendeten Trägermaterialien hier nicht mit Salpetersäure behandelt wurden.

5.1.2. Pechini-Methode

14,65 g Mangan(II) Acetat-Tetrahydrat (Alfa Aesar) und 3,96 g Lithium Acetat (Carl Roth) werden in 100 mL Wasser gelöst und gerührt. Dann werden 11,53 g Zitronensäure dazugegeben. Anschließend wird eine wässrige Lösung von Ammoniumdihydrogenphosphat (6,9 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 50 mL Wasser) zugesetzt. Danach werden 3,72 g Ethylenglykol zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 80°C aufgeheizt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dabei bildet sich ein rosa Gel. Das rosa Gel wird über Nacht im Vakuumtrockenofen bei 100°C getrocknet. Der gelbbraune gebildete Feststoff wird 12 Stunden unter Stickstoff bei 700°C getempert. Bei der Präparation von Lithium-Mangan-Phosphat/C-Kompositen wurden CNTs (oder CNFs) in die Precursorlösung gegeben, bevor die Reaktionslösung aufgeheizt wird.

Ein Schema der Präparation von Lithium-Mangan-Phosphat/C ist in Abbildung 5.5 gezeigt.

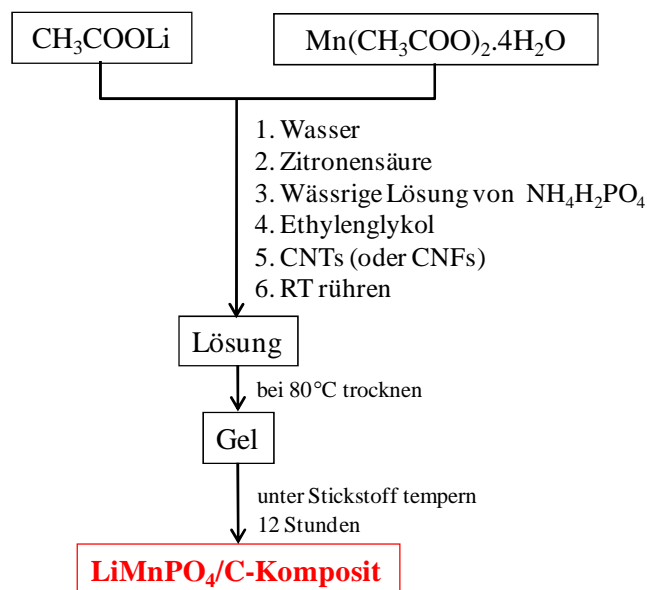


Abbildung 5.5: Die Pechini-Methode zur Präparation von Lithium-Mangan-Phosphat/C-Kompositen.

5.2. Rohrofen

Die Probe wurde unter einer definierten Gasatmosphäre (Stickstoff oder synthetische Luft) thermisch behandelt. Ziel des Temperns ist es, die Kathodenmaterialien mit definierten physikalischen und chemischen Eigenschaften der hergestellten Kathodenmaterialien zu präparieren. Der Rohrofen besteht aus einem Heizelement, das aus einem Keramikrohr mit einer Wicklung aus Widerstanddraht gebildet wird. Unter Stickstoff-, oder Argon und synthetischer Luft wird ein Quarzrohr verwendet. In einer geschützten Position zwischen der Außenseite des Rohres und der Heizwicklung wird ein Thermoelement eingeführt. Unterhalb des Ofenteils befindet sich die Regelung in einem Kontrollgehäuse. Als Temperaturregler dient ein 201 Standard Controller.



Abbildung 5.6: Der verwendete Rohrofen mit einem Temperaturprogramm von RT-1200 °C und bei einer definierten Heizrate.

5.3. Elektrodenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Elektroden, die aus LiMPO_4 und LiMPO_4/C -Kompositen bestehen, untersucht ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni).

Die Elektrodenpräparation von Olivinen wird im Folgenden beschrieben:

Lithium-Metall-Phosphat ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni), Carbon Black und Polymer Binder PTFE (60 wt-%, Sigma Aldrich) werden zusammen gemörsert. Dann wird die Mischung in Isopropanol suspendiert. Diese homogene Suspension wird auf einer Aluminiumfolie aufgetragen, dabei entsteht eine sehr dünne Schicht des Gesamtmaterials. Anschließend wird diese dünne Schicht in Pellets (1 cm Durchmesser) geschnitten. Das gesamte Material in Pellet-Form wird getrocknet und auf Aluminium-Netz unter einem Druck von 5 bar gepresst. Die Zusammensetzung der Pellets ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammensetzungen der Pellets.

Zusammensetzung des Elektrodenmaterials	Gewichtprozent / %
LiMPO_4	85
Carbon Black	10
Polymer Binder	5

Die Elektroden werden über Nacht in einem Vakuumofen bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Ein möglicher Materialüberschuss wird vom Al-Netz entfernt, damit das gesamte Material einen guten Kontakt mit dem Al-Netz hat. Somit beträgt die Masse auf dem Al-Netz ca. 2-5 mg.

Die Elektrodenpräparation von Kompositen erfolgt ohne Zugabe von Carbon Black nach dem gleichen Konzept. Nach dem Tempern wird der zu untersuchende Komposit-Feststoff fein vermörsert. Das Komposit-Kathodenmaterial wird mit Binderpolymer PTFE in Isopropanol suspendiert. Anschließend wird diese dünne Schicht in Pellets (1 cm Durchmesser) geschnitten. Eine schematische Darstellung der Elektrodenpräparation wird in Abbildung 5.7 gezeigt. Die Elektroden werden über Nacht in einem Vakuumofen bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

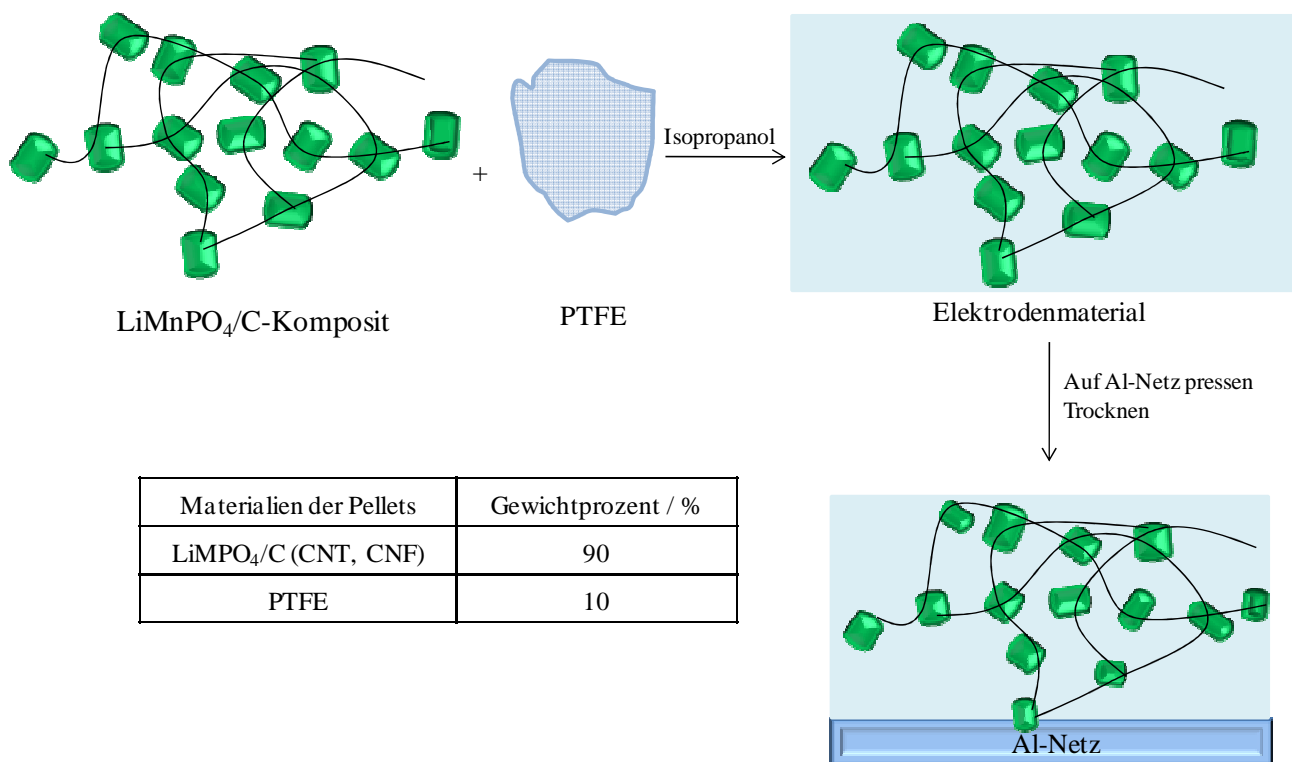


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation. Die genaue Anordnung von PTFE ist nur angedeutet und soll auf die inhomogene Verteilung hinweisen.

Damit ein guter Kontakt zwischen Pellet und Stromkollektor gewährleistet werden kann, wird ein Materialüberschuss vom Al-Netz entfernt, so dass die Elektroden ca. 2-5 mg an Material erhalten.

5.4. Zellenpräparation

Als Elektrolyten werden LP30 und LiFAP verwendet. Da die Elektrolyte hoch luftempfindlich sind, fand der Aufbau der elektrochemischen Zellen in einem Argon-Handschuhkasten (MBraun) statt. Eine schematische Darstellung einer Swagelok-Zelle ist in Abbildung 5.8 dargestellt. In Swagelok-Zelle werden die zu untersuchende Kathode und Lithium als Anode durch einen Elektrolyten und einen dünnen Separator getrennt. Zwei zylindrische Stahlelektroden dienen zur Kontaktierung des gesamten Systems. Eine Stahlelektrode besitzt eine Feder, damit die einzelnen Elemente einfach zusammen gepresst werden.

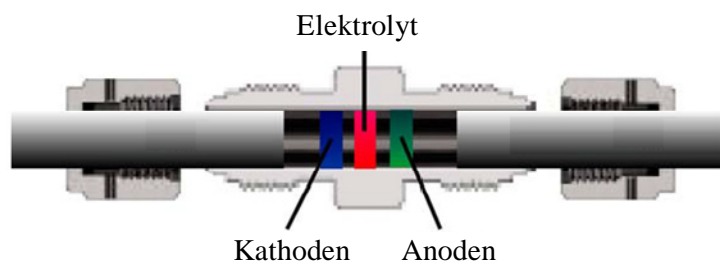


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung einer Swagelok-Zelle für die elektrochemischen Messungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die EIS-Experimente in einem Frequenzbereich 0,1 bis 300 kHz durchgeführt. Alle Messungen wurden bei RT durchgeführt. Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurde ein Gamry Reference 600 Potentiostat verwendet. Zur Steuerung des Potentiostaten dient eine EIS300 Software. Die Auswertung der gemessenen Daten erfolgte mit Hilfe des Softwares Zview (Fa. Scribner Associates INC., USA).

6. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die erhaltenen Materialien mittels Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Simultane Thermische Analyse, Infrarot-, Ramanspektroskopie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Für die elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien wurden die Methoden der zyklischen Voltammetrie, des galvanostatischen Zyklierens und der Impedanzspektroskopie verwendet. Die Ergebnisse der Charakterisierung werden in diesem Kapitel beschrieben.

6.1. Lithium-Mangan-Phosphat

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der umfassenden strukturellen Charakterisierung von mit der Sol-Gel- und Pechini-Methode hergestellten Lithium-Mangan-Phosphat-Proben vorgestellt. Die präparierten Lithium-Mangan-Phosphate unterscheiden sich durch unterschiedliche Synthesemethoden, Konzentrationen des eingesetzten Precursors sowie Temper-Temperaturen.

6.1.1. Synthese durch die Sol-Gel-Methode

Das sich bei der Sol-Gel-Methode bildende Gel wurde unter Stickstoff von Raumtemperatur auf 850 °C mit einer Heizrate von 5 Kmin⁻¹ aufgeheizt. Die STA-Analyse von Lithium-Mangan-Phosphat ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

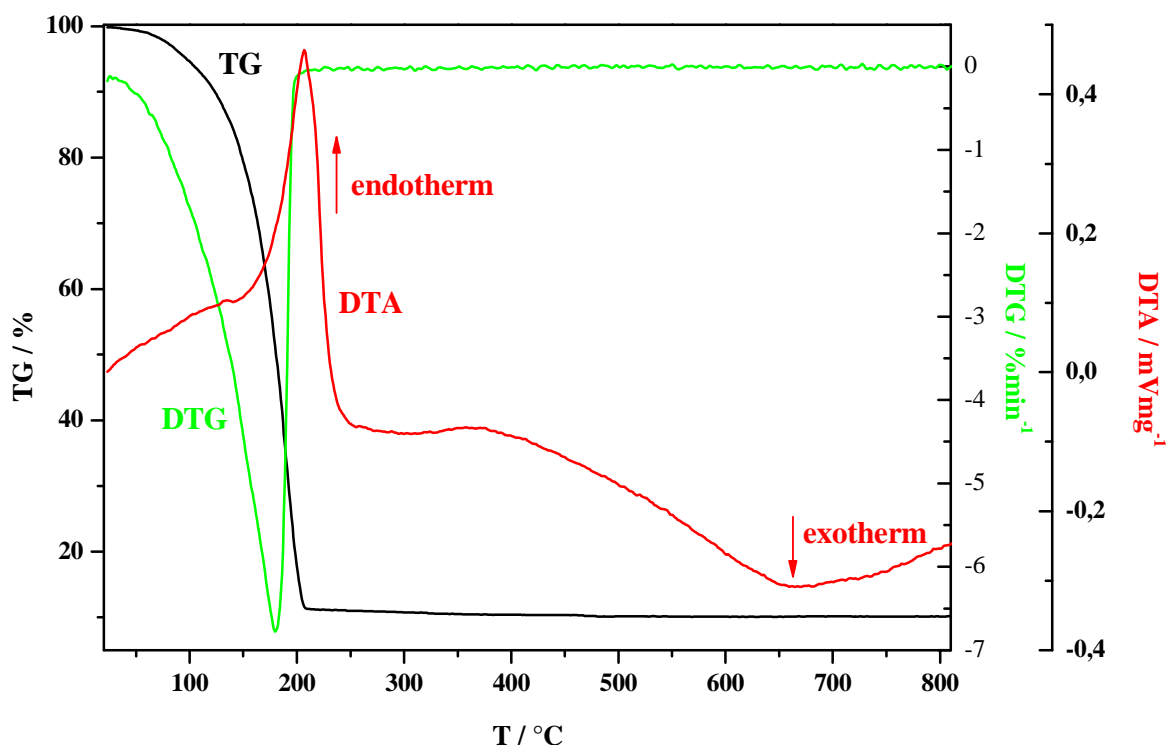


Abbildung 6.1: STA-Analyse für Lithium-Mangan-Phosphat (Sol-Gel-Methode, $c = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$).

Die simultane thermische Analyse (STA) beinhaltet die gleichzeitige Messung von Differenz-Thermogravimetrie (DTG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA). Die TG-Kurve des Precursors der Lithium-Mangan-Phosphat-Probe ist ebenfalls dargestellt, wobei die Masse des Gels in Prozent der jeweiligen Probeneinwaage über die Temperatur in °C aufgetragen wird (siehe Abbildung 6.1). Bei Temperaturen zwischen 25 °C und 200 °C setzt ein starker Massenverlust bei der Probe ein. Bei der DTG-Kurve kann ein Minimum bei ca. 180 °C beobachtet werden. Die DTA-Kurve zeigt, dass ein endothermer Prozess in diesem Temperaturbereich stattfindet. Der Massenverlust ist auf die Entfernung von Wasser und die Zersetzung von Ethylenglykol zurückzuführen [5]. Danach ist die Bildung von amorphem Kohlenstoff durch einen bei 290 °C einsetzenden, endothermen Peak mit einem Maximum bei ca. 360 °C erkennbar [5, 88]. Bei 650 °C zeigt die DTA-Kurve einen exothermen Peak. Dabei findet eine Phasenumwandlung von einer amorphen Phase von Lithium-Mangan-Phosphat in die orthorhombische Struktur statt [5, 89]. Daher wurde in dieser Arbeit die Temperatur von 700 und 800 °C für die Synthese von Lithium-Mangan-Phosphat gewählt.

Im Folgenden wurde der Einfluss der Konzentration des Precursors auf die Eigenschaften des Produkts untersucht. Bei der Sol-Gel-Synthese wird die Konzentration des Precursors im Bereich von 0,2 bis $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ variiert. Unter einer Konzentration von $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ wurde keine Gel-Bildung beobachtet und somit kann keine reine Lithium-Mangan-Phosphat-Phase erhalten werden. Bei höheren Konzentrationen

(> 0,75 mol L⁻¹) ist die Precursorlösung zu dicht und es bildet sich somit keine homogene Mischung. Daher wurde die Precursor-Konzentration im Bereich von 0,2 bis 0,75 mol L⁻¹ ausgewählt. Für alle Proben wird eine reine Phase von Lithium-Mangan-Phosphat erhalten (siehe XRD-Aufnahmen in Abbildung 6.2).

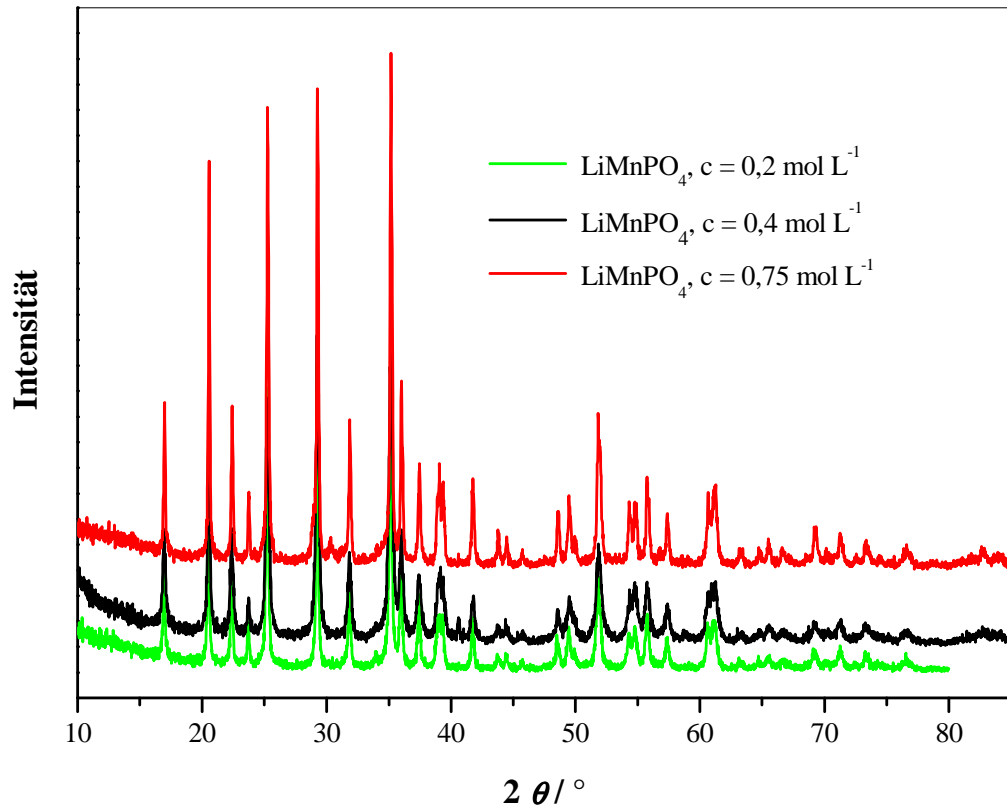


Abbildung 6.2: Röntgendiffraktogramme der Lithium-Mangan-Phosphat-Proben bei Variation der Konzentration des Precursors (c = 0,2, 0,4 und 0,75 mol L⁻¹). Die Temperatur der Proben liegt bei 700 °C.

Anhand der Röntgendiffraktogramme ist ersichtlich, dass die dabei beobachteten Reflexe zu einer orthorhombischen Olivin-Struktur mit der Raumgruppe *Pnma* gehören (vgl. Abbildung 11.1). Die Aufnahme vom Lithium-Mangan-Phosphat mit einer Konzentration von 0,2 mol L⁻¹ zeigt eine kristalline Probe mit schwachen Reflexen. Die Beugungsreflexe mit hoher Intensität werden bei einer Konzentration des Precursors von 0,75 mol L⁻¹ beobachtet. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie kann die Größe der Kristalle von Lithium-Mangan-Phosphat berechnet werden. Wenn die Konzentration der Precursorlösung 0,75 mol L⁻¹ beträgt, ergibt sich eine mittlere Partikelgröße von 56,6 nm. Wird die Konzentration der Precursorlösung bis auf 0,4 mol L⁻¹ reduziert, liegt die Partikelgröße bei 29,4 nm. Dies bedeutet, dass bei höheren Konzentrationen größere Partikel gebildet werden. Anschließend wurde der Einfluss der Konzentration auf die Bildung des amorphen Kohlenstoffs untersucht. Dabei wurde die Konzentration des Precursors im Bereich von 0,4 bis 0,75 mol L⁻¹ variiert.

Tabelle 6.1: Kohlenstoffanteil der durch die Sol-Gel-Methode hergestellten Lithium-Mangan-Phosphate.

Synthesemethode	Konzentration des Precursors (mol L^{-1})	Kohlenstoff-Anteil (%)
Sol-Gel	0,4	5,15
	0,75	1,98

Anhand der Tabelle 6.1 ist ersichtlich, dass die Sol-Gel-Methode Produkte mit geringem Kohlenstoff-Anteil liefert. Bei einer Konzentration von $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ liegt der Kohlenstoffanteil nur bei 1,98 %. Bei Abnahme der Precursor-Konzentration nimmt der Anteil des amorphen Kohlenstoffs rasch zu. Bei $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ liegt der Kohlenstoffanteil bei 5,15 %. Die Morphologien der mit der Sol-Gel-Methode hergestellten Lithium-Mangan-Phosphat-Proben wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (siehe Abbildung 6.3).

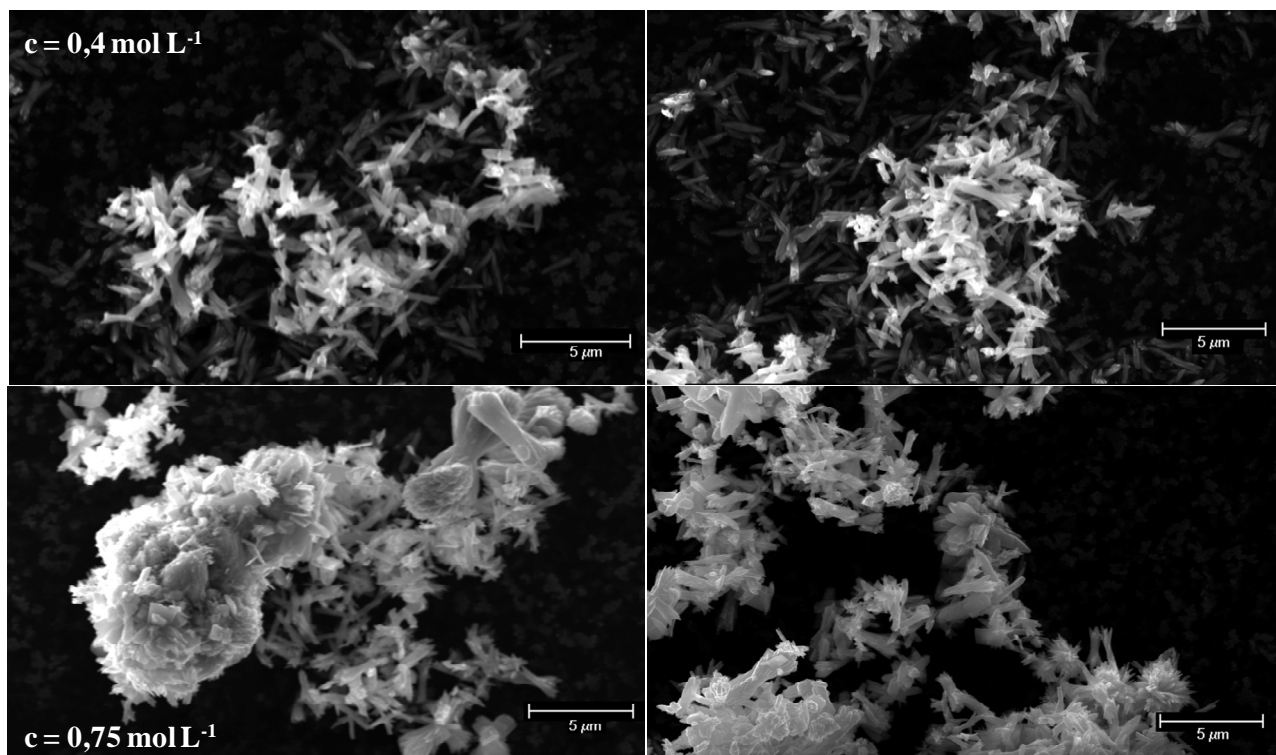


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen der mit der Sol-Gel-Methode hergestellten LiMnPO_4 -Proben bei verschiedener Konzentration des Precursors: (a) $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ und (b) $c = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.3 zeigen Lithium-Mangan-Phosphat mit einer 8000-fachen Vergrößerung. Die REM-Aufnahmen von Lithium-Mangan-Phosphat sind nicht hoch genug aufgelöst, deshalb ist die Unterstruktur schwer erkennbar und die Kristallitgrößen können nicht einfach bestimmt werden. Die beiden Proben weisen eine nadelförmige Struktur auf, wobei die Partikel in Form ungleichmäßig geformter Agglomerate erscheinen. Für die beiden Proben wurde eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. $1\text{-}2 \mu\text{m}$ bestimmt. Bei Probe mit höherer Konzentration ($0,75 \text{ mol L}^{-1}$) bilden die Partikel größere Agglomerate. Die

Leitfähigkeit der Proben ist wegen des schlechten Kontakts zwischen den Partikeln nicht groß. Die Minimierung der Partikelgröße auf den Nanometerbereich, partielle Substitution von Mangan durch Dotierung mit Eisen, Cobalt, und Nickel und die Beschichtung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit aktiven LiMnPO_4 -Teilchen haben einen positiven Effekt auf die Morphologie sowie auf das elektrochemische Verhalten und werden in dieser Arbeit später detailliert diskutiert (siehe Kap. 6.2-6.7). Die Morphologie von Lithium-Mangan-Phosphat wurde bereits in der Literatur untersucht [90, 91]. Yang *et al* präparierten LiMnPO_4 mit der Sol-Gel-Synthese. Die Untersuchung der Morphologie zeigte, dass die Partikel ebenfalls nadelförmig sind und die Partikelgröße im Bereich von 1 bis 2 μm liegt. Eine Abhängigkeit der Morphologie von der Konzentration des Precursors wurde in dieser Literaturstelle nicht vollständig untersucht.

Nach dem Tempern wurde eine Lithium-Mangan-Phosphat-Probe mittels der KBr-Pressling-Technik mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht. Die Transmission der infraroten Strahlung ist als Funktion der Wellenzahl aufgetragen (siehe Abbildung 6.4). Die Schwingungen der untersuchten Probe befinden sich in einem Wellenzahlbereich von 400-4000 cm^{-1} .

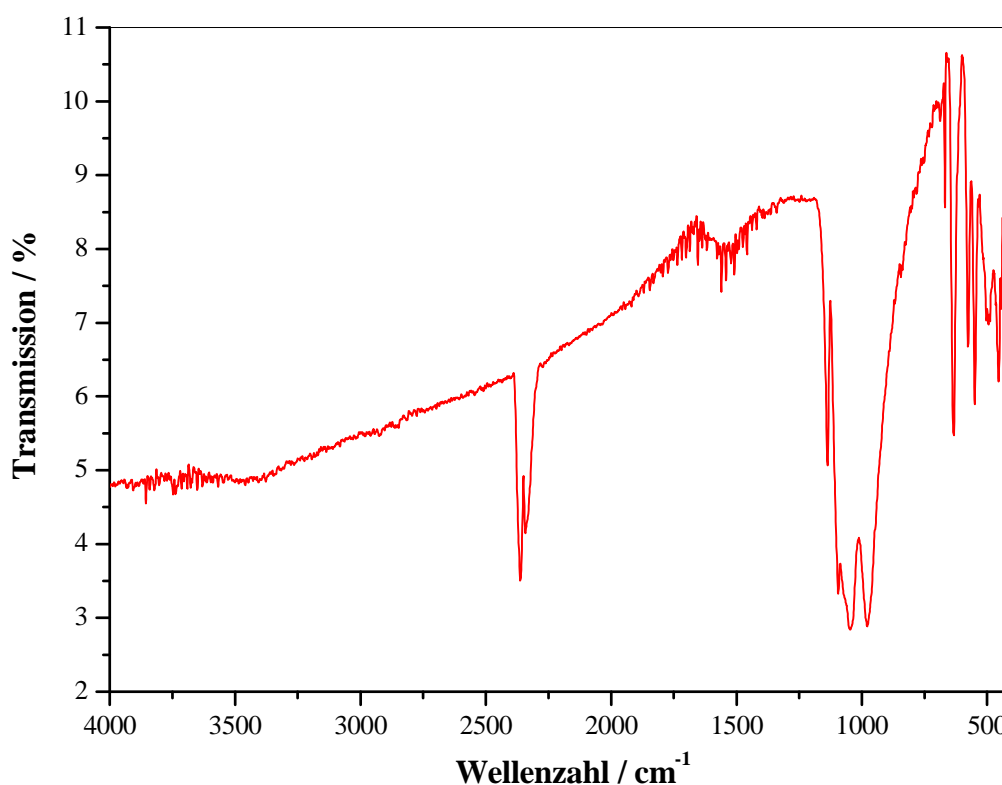


Abbildung 6.4: Infrarotspektroskopie von einer LiMnPO_4 -Probe.

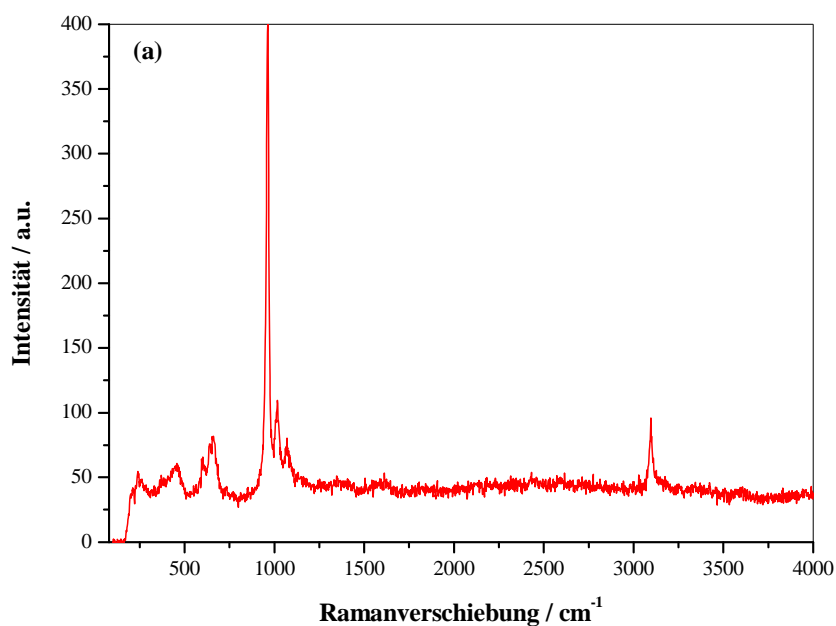
Bei ca. 500 cm^{-1} liegt die schwache Absorptionsbande der Li-O-Bindung, die die schwache Wechselwirkung zwischen den Lithium- und Sauerstoffatomen in Olivin-Struktur beschreibt [92]. Die Absorptionsbanden bei 1140, 1098, 1041 und 969 cm^{-1} werden den Streckschwingungen der Phosphat-Gruppe zugeordnet [10]. Die

symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der Phosphat-Gruppe ist bei 1140 cm^{-1} zu finden, während die symmetrische und asymmetrische Biegeschwingung im Bereich von $570\text{--}451\text{ cm}^{-1}$ liegen. Bei 3700 und 1625 cm^{-1} sind die Streck- und Deformationsschwingung von OH-Gruppen, die sich durch adsorbiertes Wasser aus der Atmosphäre ergeben [93]. Weiterhin ist die asymmetrische Streckschwingung von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre bei 2300 cm^{-1} zu finden [93]. Die detaillierte Beschreibung der Absorptionsbanden ist in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Art der Schwingungen der LiMnPO_4 -Probe in Abhängigkeit der Wellenzahl in der Infrarot-Spektroskopie.

Gruppe	Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingungen
Li-O	500	Absorption von Li-O [92]
PO_4^{3-}	969 (ν_1)	Symmetrische Streckschwingung [93]
	1140, 1098 (ν_3)	Asymmetrische Streckschwingung [93-95]
	451 (ν_2)	Symmetrische Biegeschwingung [93, 96]
	570, 550 (ν_4)	Asymmetrische Biegeschwingung [93, 96]
H_2O	1657	Deformationsschwingung durch Absorption von Wasser in Atmosphäre [93]
CO_2	2300	Asymmetrische Streckschwingung [93]
H_2O	3700	Symmetrische Streckschwingung [93, 94]

Zur weiteren strukturellen Untersuchung wurden Raman-Spektren von Lithium-Mangan-Phosphat aufgenommen. In Abbildung 6.5 sind die Raman-Spektren der Lithium-Mangan-Phosphat-Pulverprobe dargestellt.



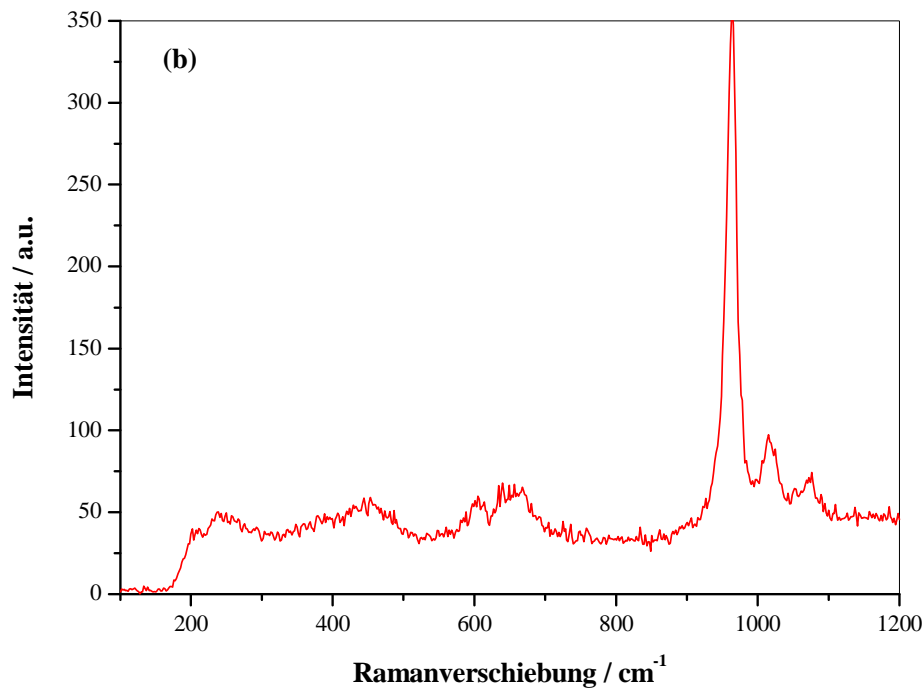


Abbildung 6.5: Raman-Spektren der Lithium-Mangan-Phosphat-Probe: (a) Gesamtspektrum von 0-4000 cm^{-1} und (b) Teilspektrum von 0-1200 cm^{-1} .

Tabelle 6.3: Zuordnung der Ramanbanden von Lithium-Mangan-Phosphat.

Gruppe	Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingungen
Li-O	200-300	Li-O-Schwingung [96]
Mn-O	650	Mn-O-Schwingung [33]
PO_4^{3-}	960 (ν_1)	Symmetrische Streckschwingung [5, 96]
	1016-1072 (ν_3)	Asymmetrische Streckschwingung [5, 96]
	433-482 (ν_2)	Symmetrische Biegeschwingung [5, 96]
	570-622 (ν_4)	Asymmetrische Biegeschwingung [5, 96]
Kohlenstoff	1370 (D-Band)	A_{1g} -zentrische Schwingung in Ringen [5, 97]
	1579 (G-Band)	E_{2g} -Streckschwingung in Ringen und Ketten [97]

Die Zuordnung der gemessenen Ramanbanden wird gemäß Tabelle 6.3 vorgenommen. Raman-Banden im Bereich von 200-300 cm^{-1} werden der internen Li-O-Schwingung zugeordnet [96]. Die Mn-O-Streckschwingung ist bei 650 cm^{-1} zu finden. Die Streckschwingung der Phosphat-Gruppe zeigen Raman-Banden in einem Wellenzahlbereich von 900-1200 cm^{-1} [97]. Im Bereich von 1370 cm^{-1} tritt eine charakteristische Raman-Mode von amorphem Kohlenstoff auf (Defektmode, D-Bande) [97]. Weiterhin tritt die

G-Bande des amorphen Kohlenstoffs bei 1579 cm^{-1} auf, die spektroskopisch der E_{2g} -Mode zugeschrieben ist. Die Intensität der D-Bande im Verhältnis zur G-Bande beschreibt die kristallographische Unordnung des Kohlenstoffs [5]. Da der Anteil von amorphem Kohlenstoff in der Probe sehr gering ist, kann das Intensitätsverhältnis nicht bestimmt werden.

6.1.2. Synthese durch die Pechini-Methode

Abbildung 6.6 stellt die STA-Analyse einer durch die Pechini-Methode hergestellten LiMnPO_4 -Probe dar. Diese Probe wurde ebenfalls unter Stickstoff bei Raumtemperatur auf 850 °C mit einer Heizrate von 5 Kmin^{-1} aufgeheizt.

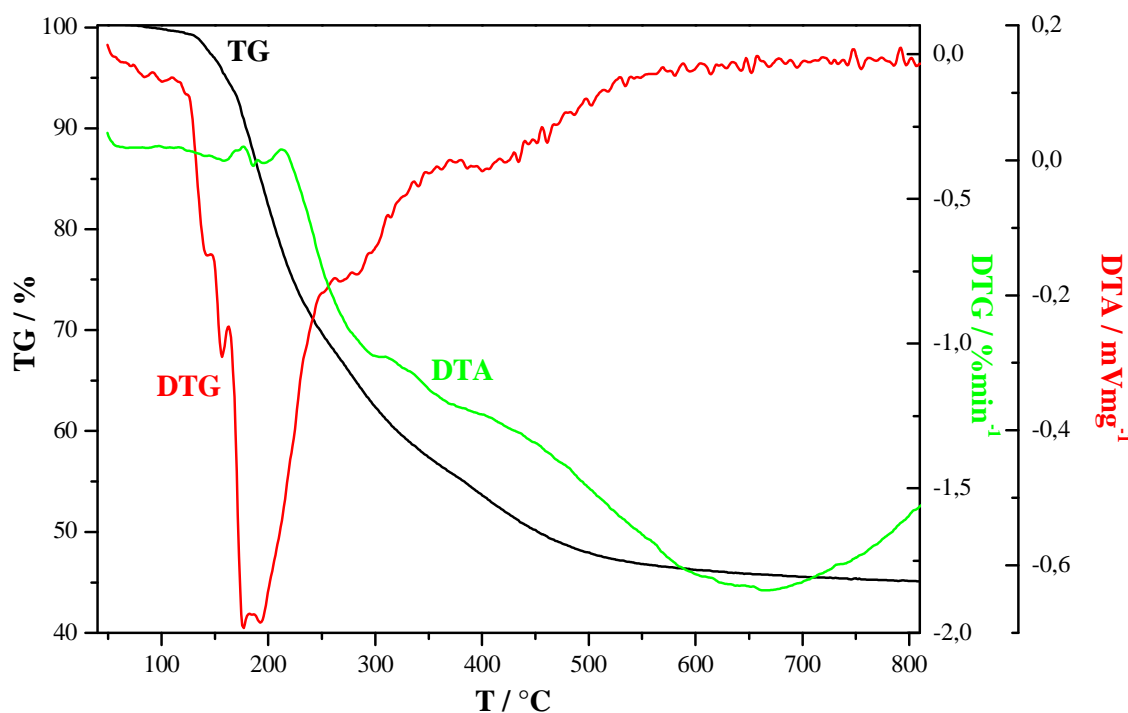


Abbildung 6.6: STA-Analyse für Lithium-Mangan-Phosphat (Pechini-Methode, $c = 0,4\text{ mol L}^{-1}$).

Die Auswertung der TG-Kurve zeigt, dass eine starke Massenabnahme in einem Temperaturbereich von RT bis 210 °C auftritt. Bei der DTG-Kurve kann ein Minimum bei ca. 190 °C beobachtet werden. Bei der DTA-Messung wurde zwei kleine endotherme Peaks bei 173 und 214 °C registriert. Diese Massenänderung ist auf Entfernung von Wasser, Zersetzung von Zitronensäure, Ammonium-Komponenten, Acetaten und Ethylenglykol zurückzuführen. Der stärkste Massenverlust von 40% tritt im Bereich zwischen 215 °C und 600 °C auf. Die DTA-Kurve zeigt einen exothermen Peak bei 300 °C , hier findet die Zersetzung von Acetaten statt. Bei 650 °C erfolgt eine Phasenumwandlung von Lithium-Mangan-Phosphat in die orthorhombische Struktur.

Im Folgenden wurde die Struktur von Lithium-Mangan-Phosphat mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers bestimmt. Bei dieser Methode hat die Temper-Temperatur einen großen Einfluss auf die Ausbildung der Kristallstruktur von Lithium-Mangan-Phosphat und liegt im Bereich 500-800 °C. Abbildung 6.7 zeigt die Röntgendiffraktogramme von den durch die Pechini-Methode hergestellten Proben bei verschiedenen Temper-Temperaturen.

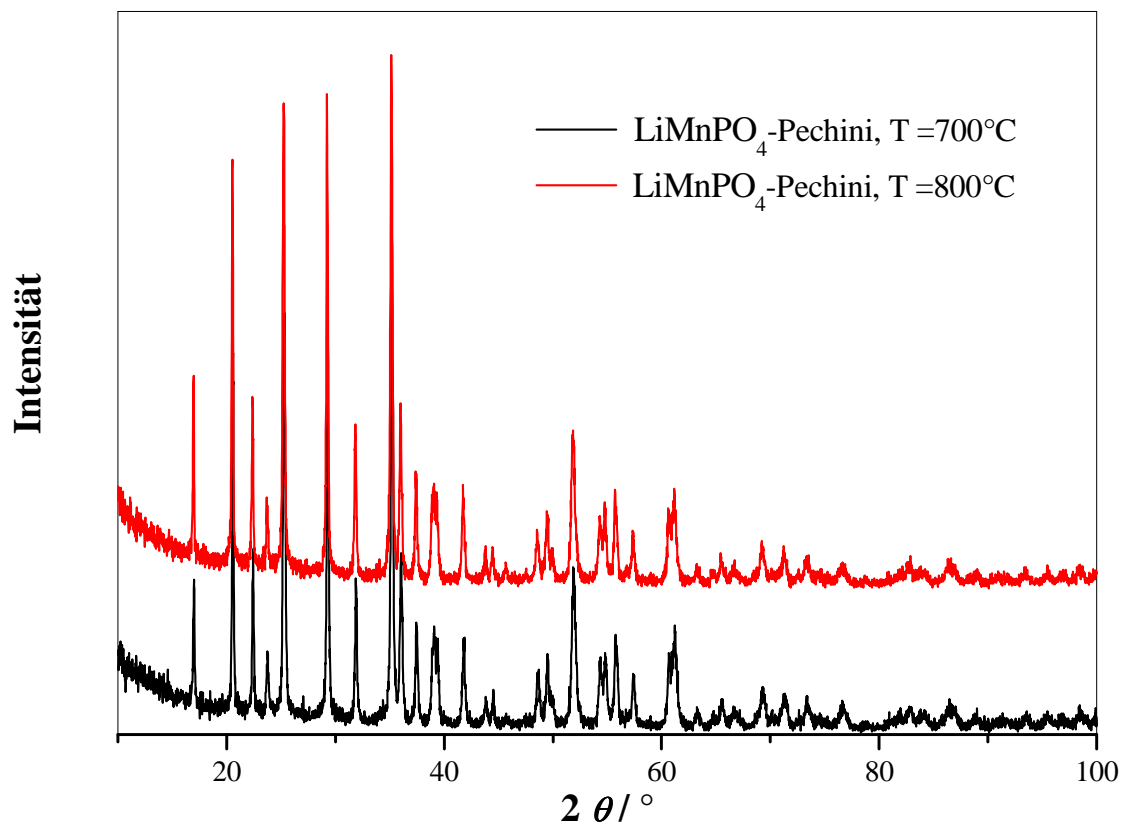


Abbildung 6.7: Röntgendiffraktogramme von Lithium-Mangan-Phosphat nach dem Tempern mit unterschiedlichen Temper-Temperaturen. Die Konzentration des Precursors liegt bei 0,4 mol L⁻¹.

Die beiden Aufnahmen zeigen hochkristalline Probe mit starken Reflexen, die der Olivin-Struktur zugeordnet werden können. Dabei werden keine Nebenphasen beobachtet. Die Reflexe sind bei einer Temper-Temperatur von 800 °C etwas stärker. Somit ist die Kristallinität dieser Proben höher.

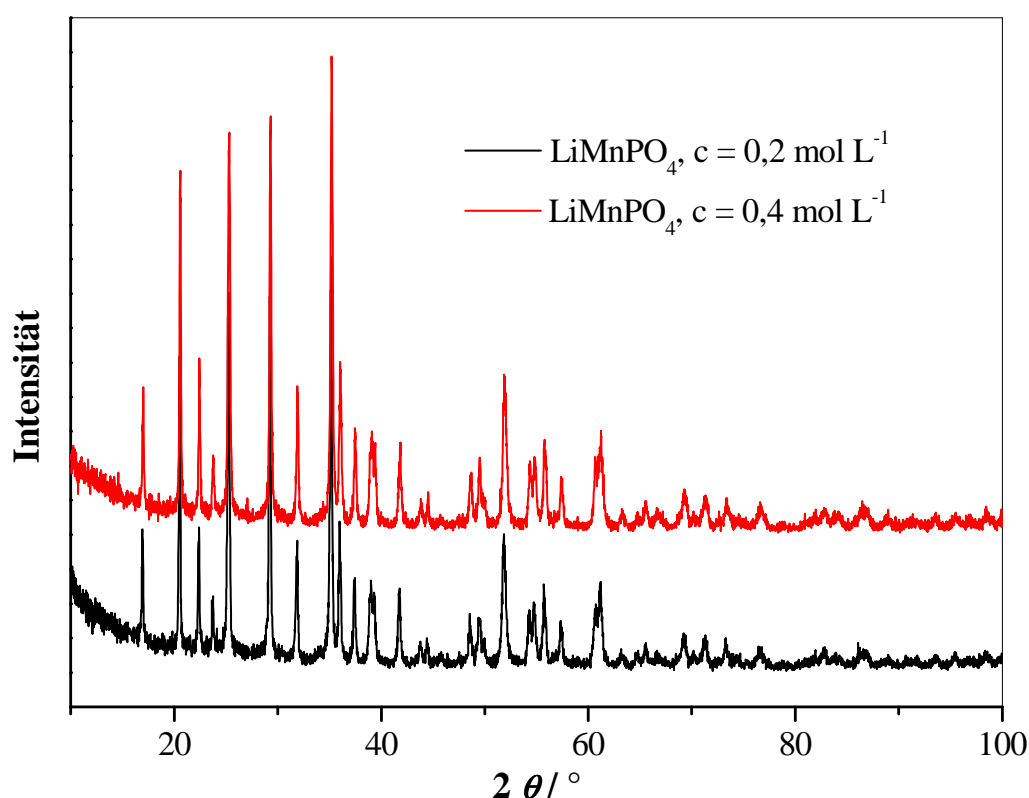


Abbildung 6.8: Röntgendiffraktogramme der Lithium-Mangan-Phosphat-Proben bei Variation der Konzentration des Precursors ($c = 0,2$ und $0,4 \text{ mol L}^{-1}$). Die Temperatur der beiden Proben ist $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wie bei der Sol-Gel-Methode eignet sich die Pechini-Methode auch als gute Synthesemethode, um reine Lithium-Mangan-Phosphat-Olivine herzustellen. Die Röntgendiffraktogramme zeigen starke Reflexe von Lithium-Mangan-Phosphat. Dabei sind keine Nebenphasen wie $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Li_3PO_4 , etc. erkennbar. Die Partikelgröße der primären Partikel wurde anhand der Röntgendiffraktometrie berechnet. Die Partikelgröße beträgt $44,3 \text{ nm}$ für die Probe mit einer Konzentration des Precursors von $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Bei einer Konzentration des Precursors von $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ liegt die Partikelgröße von Lithium-Mangan-Phosphat bei $47,3 \text{ nm}$. Der Kohlenstoff-Anteil kann mittels CHN-Elementaranalyse berechnet werden und ist in Tabelle 6.4 dargestellt.

Tabelle 6.4: Ergebnisse des amorphen C-Anteils nach C-H-N-Analyse.

Synthesemethode	Konzentration des Precursors	Kohlenstoff-Anteil
	/ mol L^{-1}	/ %
Pechini	0,2	19,98
	0,4	19,71

Im Vergleich zur Sol-Gel-Methode ergibt sich aus der Pechini-Methode Lithium-Mangan-Phosphat mit einem höheren Kohlenstoff-Anteil. Der Anteil vom amorphen Kohlenstoff hängt davon ab, welche kohlenstoffhaltigen organischen Ausgangsmaterialien bei der Synthese verwendet wurden und welche zersetzten chemischen Stoffe während des Temperns entstehen. Bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ liegt der Kohlenstoffanteil bei 19,98 %. Bei Zunahme der Konzentration des Precursors nimmt der Anteil des amorphen Kohlenstoffs leicht ab. Bei $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ liegt der Kohlenstoffanteil bei 19,71 %.

Jinsub Lim *et al.* berichteten, dass die Reflexe von Lithium-Mangan-Phosphat im Vergleich zu den von Lithium-Eisen-Phosphat in niedrigeren Winkelbereichen liegen [52]. D. Arçon *et al.* untersuchten ebenfalls Lithium-Mangan-Phosphat mittels XRD, wobei Li_3PO_4 als Verunreinigung auftrat [98]. N. N. Bramik *et al.* berichteten von der Bildung von Nebenphasen von Li_3PO_4 und $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit einer Menge kleiner als 10 % [99]. Im Allgemeinen können die Verunreinigungen wie Lithium-Phosphat oder Mangandiphosphat zu weiteren irreversiblen Reaktionen an den beiden Elektroden führen, die die Leistungsfähigkeit der Batterie deutlich verringern. Im Vergleich mit den genannten Literaturergebnissen sind Proben von Lithium-Mangan-Phosphat in dieser Arbeit phasenrein und liegen hochkristallin vor. Aus den in diesem Abschnitt dargestellten XRD-Aufnahmen geht hervor, dass die Sol-Gel- und die Pechini-Methode gut geeignet sind, um einphasige Lithium-Mangan-Phosphate herzustellen. Anschließend werden diese Methoden zur Darstellung von Lithium-Mangan-Phosphat/C, Lithium-Mangan-Eisen-Phosphat/C, Lithium-Mangan-Cobalt-Phosphat/C, und Lithium-Mangan-Eisen-Cobalt-Phosphat/C-Kompositen verwendet (C = CNF und CNT). Die Ergebnisse der synthetisierten Komposite werden später diskutiert. Abbildung 6.9 zeigt die REM-Aufnahmen von LiMnPO_4 , die durch die Pechini-Methode hergestellt wurde.

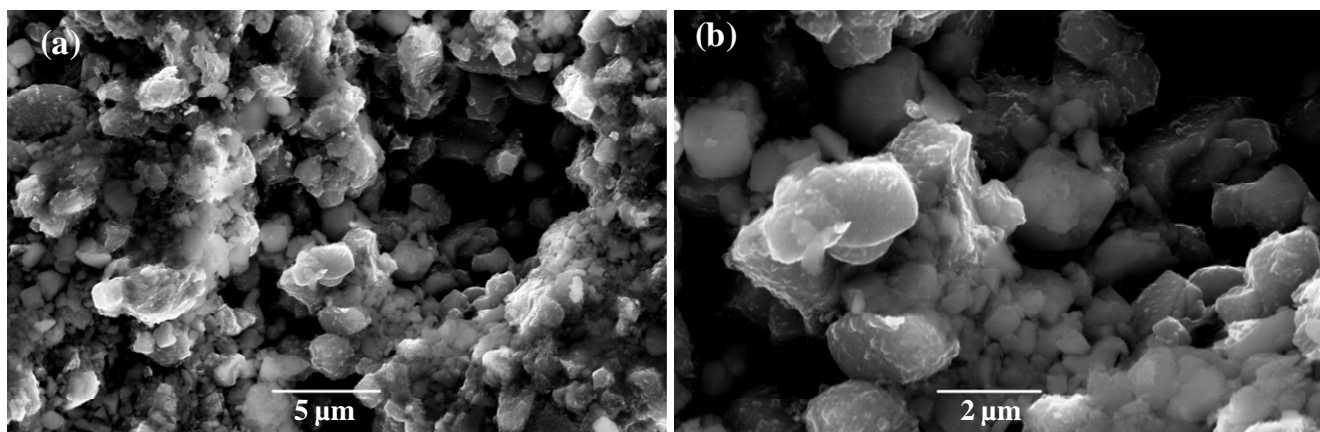


Abbildung 6.9: REM-Aufnahmen der mit der Pechini-Methode hergestellten Proben LiMnPO_4 bei einer Konzentration des Precursors von $0,4 \text{ mol L}^{-1}$: (a) 8000-fache Vergrößerung und (b) 20000 fache Vergrößerung.

Im Vergleich mit der Sol-Gel-Methode basiert die Struktur der durch die Pechini-Methode hergestellten Probe auf kugelförmiger Partikel mit einer Durchmesser-Verteilung zwischen 1-2 μm . In den REM-Aufnahmen sind sowohl Partikel als auch die Kristallite gut erkennbar. Die Agglomerate können ebenfalls beobachtet werden.

6.1.3. Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien wird die Methode der zyklischen Voltammetrie verwendet. Sowohl die Probe aus der Sol-Gel- als auch die Probe aus der Pechini-Methode zeigen ähnliche Kurvenverläufe.

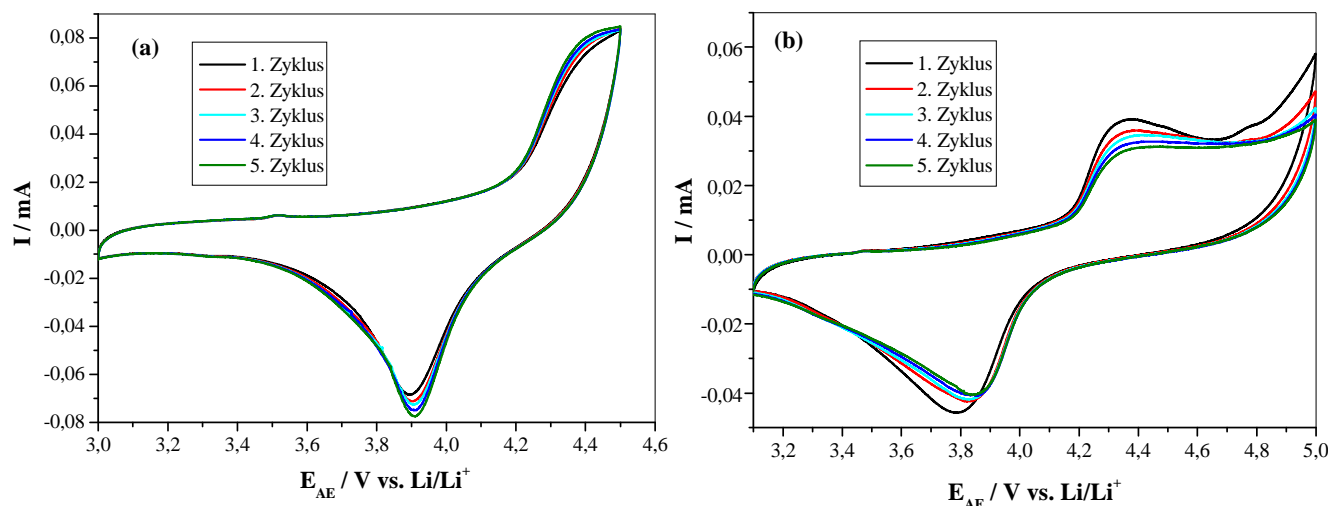


Abbildung 6.10: Zyklovoltammogramm von Lithium-Mangan-Phosphat bei einer Scanrate von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ zwischen (a) 3-4,5 V, (b) 3-5 V. Der verwendete Elektrolyt ist LP30. Die $LiMnPO_4$ -Probe wurde durch die Pechini-Methode präpariert.

Das Zyklovoltammogramm des Lithium-Mangan-Phosphat-Materials wurde in verschiedenen Spannungsbereichen mit einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ aufgenommen (siehe Abbildung 6.10). Beim Zyklovoltammogramm im Spannungsbereich von 3-4,5 V ist kein Strommaximum festzustellen (siehe Abbildung 6.10-a). Es zeigt sich nur ein Stromminimum bei ca. 3,8 V. Damit ein vollständiges Strommaximum beobachtet werden kann, wird die Messung der Zyklovoltammetrie bis 5 V ausgedehnt. Das Zyklovoltammogramm im Spannungsbereich von 3-5 V zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf (siehe Abbildung 6.10-b). Der Strom wächst bis zu einem Maximum bei 4,35 V an. Ab einer Spannung von 4,6 V steigt die Stromstärke an. Es bedeutet, dass der verwendete Elektrolyt bei höheren Spannungen ($> 4,6 \text{ V}$) oxidiert wird. Danach folgt die Entladung und der Strom sinkt anschließend ab. Die Redox-Peaks zwischen 4,35 und 3,8 V beschreiben die Oxidations- und Reduktionsreaktion des Mn^{3+}/Mn^{2+} -Redoxpaares. Allerdings ist eine Degradation der Stromstärke zu beobachten.

Die Polarisation, als Differenz zwischen zwei sich entsprechenden Extrema, liegt bei ca. 570 mV. Die hier gemessene Polarisation ist ein Maß für die kinetische Hemmung bei der Ein- bzw. Auslagerung der Lithium-Ionen. Ladislav Kavan *et al.* untersuchten Dünnschichtbatterien von $LiMnPO_4$ mittels Zyklovoltammetrie [100]. Sie beobachteten eine deutlich geringere Polarisation von ca. 200 mV. Jun Ma *et al.* berichteten über eine hohe Polarisation von 400 mV beim ersten Zyklus einer Probe Lithium-Mangan-Phosphat-Probe [101]. J. Kim *et al.* beobachteten eine Polarisation für Lithium-Mangan-Phosphat von 510 mV beim Zyklieren im Bereich von

3,2-4,8 V [102]. Weiterhin wurde eine Substitution von Mangan durch Eisen und Cobalt in Olivin-Struktur untersucht. Es resultierte eine kleinere Polarisation von 400 mV für die Probe $\text{Li}(\text{FeCo})_{0,05}\text{Mn}_{0,9}\text{PO}_4$. In einem Spannungsbereich von 3-4,5 V ist keine Oxidation des Elektrolyten beobachtbar. Weiterhin kann eine Degradation der Stromstärke für den zweiten Zyklus festgestellt werden.

Die Stabilität des Elektrolyten ist in einem Spannungsbereich von 3-4,7 V zu beobachten, deshalb sollen die galvanostatischen Messungen von Lithium-Mangan-Phosphat in diesem Spannungsbereich durchgeführt werden. Das Potential des Plateaus $\text{Mn}^{2+/3+}$ mit 4,3 V gegen Lithium liegt noch innerhalb der Zersetzungsgrenzen der verwendeten Elektrolyten. Die Verläufe der Lade- und Entladekapazität, die durch galvanostatisches Zyklieren bei verschiedenen C-Raten bestimmt werden können, sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

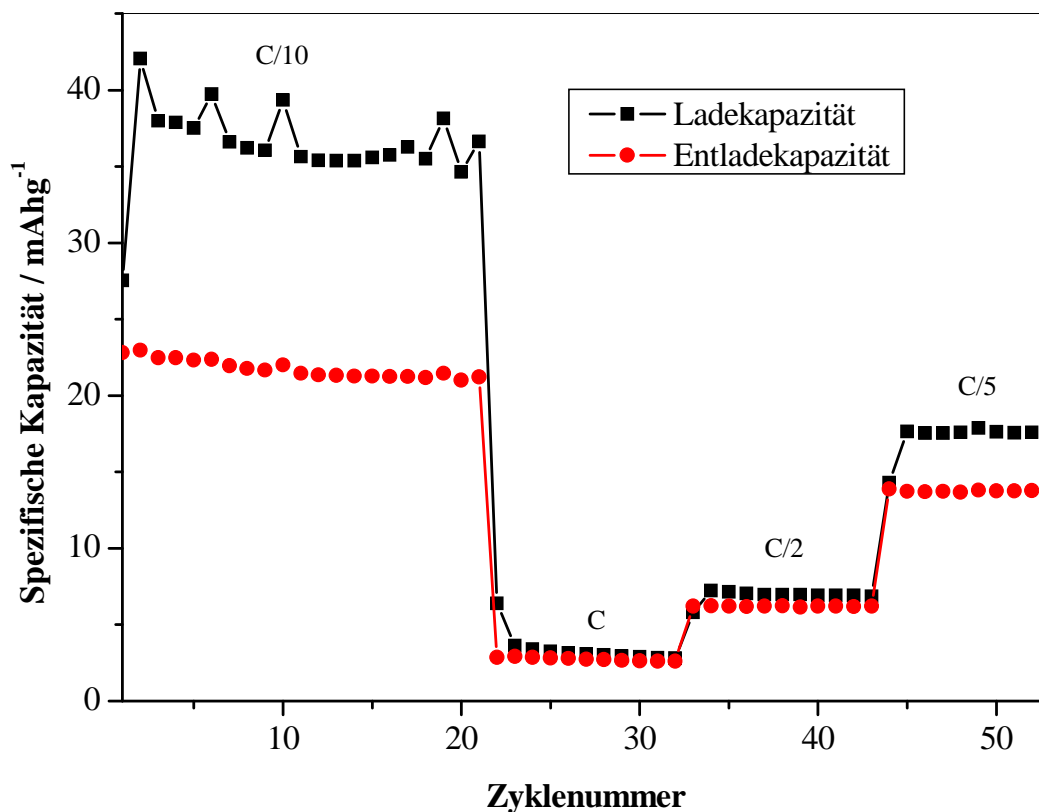


Abbildung 6.11: Die Spezifische Kapazität von LiMnPO_4 in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temperatur ist 700°C .

Anhand der in Abbildung 6.11 dargestellten Ergebnisse ist zu entnehmen, dass die spezifische Entladekapazität nach dem ersten Zyklus bei ca. 23 mAhg^{-1} liegt. Diese nimmt bei weiteren Zyklieren leicht ab. Nach einer Laufzeit von 20 Zyklen beträgt die Entladekapazität von $21,2 \text{ mAhg}^{-1}$, daraus resultiert ein Kapazitätsverlust von 7,8 %. Bei hohen C-Raten (1C, C/2 und C/5) sind die spezifischen Kapazitäten aufgrund der Begrenzung

durch langsame Diffusionsprozesse geringer (3, 6 und 14 mAhg⁻¹ beim ersten Zyklus). Eine Übersicht über Lade- und Entladekapazität der durch die Pechini-Methode präparierten LiMnPO₄-Probe zeigt Abbildung 6.12.

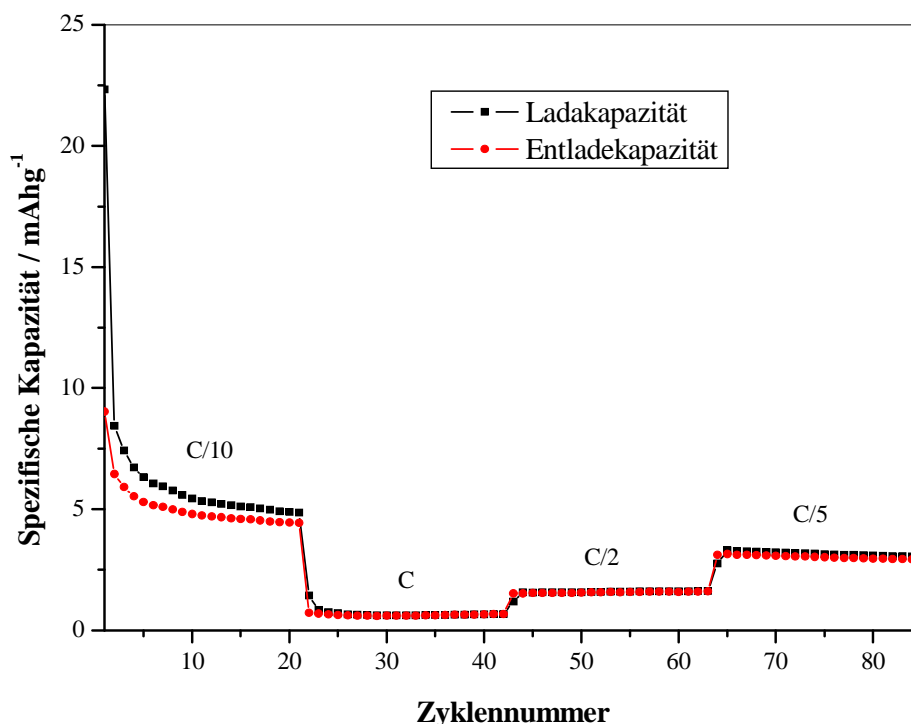


Abbildung 6.12: Die spezifische Kapazität von LiMnPO₄ in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate. Dieses Material wurde durch die Pechini-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei 0,2 mol L⁻¹. Die Temperatur ist 700 °C.

Im Vergleich zur Sol-Gel-Methode besitzt die mit der Pechini-Methode hergestellte LiMnPO₄-Probe eine niedrigere Kapazität (< 10 mAhg⁻¹ bei C/10). Der Abfall der Kapazität nach dem ersten Zyklus kann auf die Bildung der SEI-Schicht zurückgeführt werden [103, 104]. Bei hohen C-Raten (1C, C/2 und C/5) sind die spezifischen Kapazitäten geringer (< 3 mAhg⁻¹ beim ersten Zyklus). Yang *et al.* demonstrierten eine Entladekapazität von 42 mAhg⁻¹ bei C/20 und ca. 85 mAhg⁻¹ bei C/100 [105]. A. V. Murugan *et al.* synthetisierten Lithium-Mangan-Phosphat mit Hilfe einer solvothermalen und mikrowellenunterstützten Synthese und erhielten eine Entladekapazität beim ersten Zyklieren von ca. 30 mAhg⁻¹ bei C/10 [57]. Außerdem ist die elektrochemische Performance von LiMPO₄ schlecht wegen seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit (ca. 10⁻⁹ S cm⁻¹). Mit dem Aufbau einer hydrothermalen Reaktion erreichen H. Fang *et al.* bei einer LiMnPO₄-Probe eine Kapazität von 32 mAhg⁻¹ beim Zyklieren mit einer Stromdichte von 5 mA g⁻¹. Sie berichten, dass die geringe Kapazität aufgrund einer extrem niedrigen elektrischen Leitfähigkeit und einer intrinsischen kinetischen Hemmung von Lithium-Ionen in LiMnPO₄-Körnern zurückgeführt werden kann [53]. Diese kinetische Hemmung der Diffusion wird durch den Jahn-Teller-Effekt unterstützt [52]. Der Jahn-Teller-Effekt führt zur Volumenänderung und Gitterverzerrung für Elektrodenmaterial und somit zu einem Elektrodenabbau [106].

6.1.4. Zusammenfassung

Im Kapitel 6.1 wurde die Präparation und Charakterisierung von Lithium-Mangan-Phosphat beschrieben. Nicht nur die Sol-Gel- sondern auch die Pechini-Methode sind besonders vielversprechende und effektive Strategien zur Herstellung der Olivine. Anschließend wurde der Einfluss der Syntheseparameter, wie Konzentration und Temperatur, auf die Morphologie und die elektrochemische Eigenschaft der hergestellten Produkte untersucht. Basierend auf den Untersuchungsergebnissen lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- XRD-Untersuchungen von Lithium-Mangan-Phosphat zeigen, dass alle Reflexe der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden. Weiterhin können keine Nebenphasen beobachtet werden.
- Im Vergleich zur Pechini-Methode stellt die Sol-Gel-Methode Lithium-Mangan-Phosphat mit niedrigerem Kohlenstoff-Anteil her.
- Die Zyklovoltammogramme von Lithium-Mangan-Phosphat zeigen, dass die Strommaxima bei 4,36 und 3,79 V liegen. Diese beschreiben die Oxidation / Reduktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares. Im ersten Zyklus konnte eine hohe Polarisierung der Zelle von ca. 570 mV festgestellt werden, was ein stark irreversibles Verhalten während des Zyklierens aufzeigt. Im Spannungsbereich von 4,7-5 V kann eine Elektrolytzerersetzung beobachtet werden.
- Die galvanostatischen Messungen für Lithium-Mangan-Phosphat zeigen, dass die mit der Sol-Gel-Methode hergestellte Lithium-Mangan-Phosphat-Probe eine niedrige Lade- / Entladekapazität besitzt. In Tabelle 6.5 wird die Lade- / Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei einer C/10-Rate zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Übersicht der Lade- / Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei C/10.

Methode	Probe	Zyklusnummer	Ladekapazität / mAhg^{-1}	Entladekapazität / mAhg^{-1}
Sol-Gel - Methode	LiMnPO_4	1. Zyklus	27,7	23
		2. Zyklus	42	23
		3. Zyklus	38,1	22,6
Pechini- Methode	LiMnPO_4	1. Zyklus	10,16	9
		2. Zyklus	4,8	6,4
		3. Zyklus	3,84	5,96

- Im Vergleich zur Sol-Gel-Methode besitzt die mit der Pechini-Methode hergestellten LiMnPO_4 -Probe eine noch niedrigere Kapazität ($< 10 \text{ mAhg}^{-1}$ bei C/10). Bei höheren C-Raten verringern sich die Lade- und Entladekapazität. Grund für die geringere Kapazität ist die schlechte Leitfähigkeit von Lithium-Mangan-Phosphat. Der Abfall der Kapazität nach dem ersten Zyklus kann auf die Bildung der SEI-Schicht zurückgeführt werden.

Es lässt sich festhalten, dass die Sol-Gel- und Pechini-Methode gut geeignet sind, um einphasige Lithium-Mangan-Phosphate herzustellen. Weiterhin wurden diese Methoden zur Darstellung von Komposit-Kathodenmaterialien verwendet.

6.2. Einfluss der Kohlenstoff-Nanoröhrchen

In diesem Kapitel ist die Untersuchung der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite aufgeführt. Die in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoff Nanoröhrchen sind C150P, C70P und C150HP. Weiterhin wird der Effekt der Oberflächenbeschichtungen von Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit aktivem Material auf die Morphologie und die elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

6.2.1. Synthese der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite durch die Sol-Gel-Methode

Die STA-Analyse von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %) wurde im Rahmen der Arbeit durchgeführt. In Abbildung 6.13 sind die Ergebnisse der STA-Analyse gezeigt.

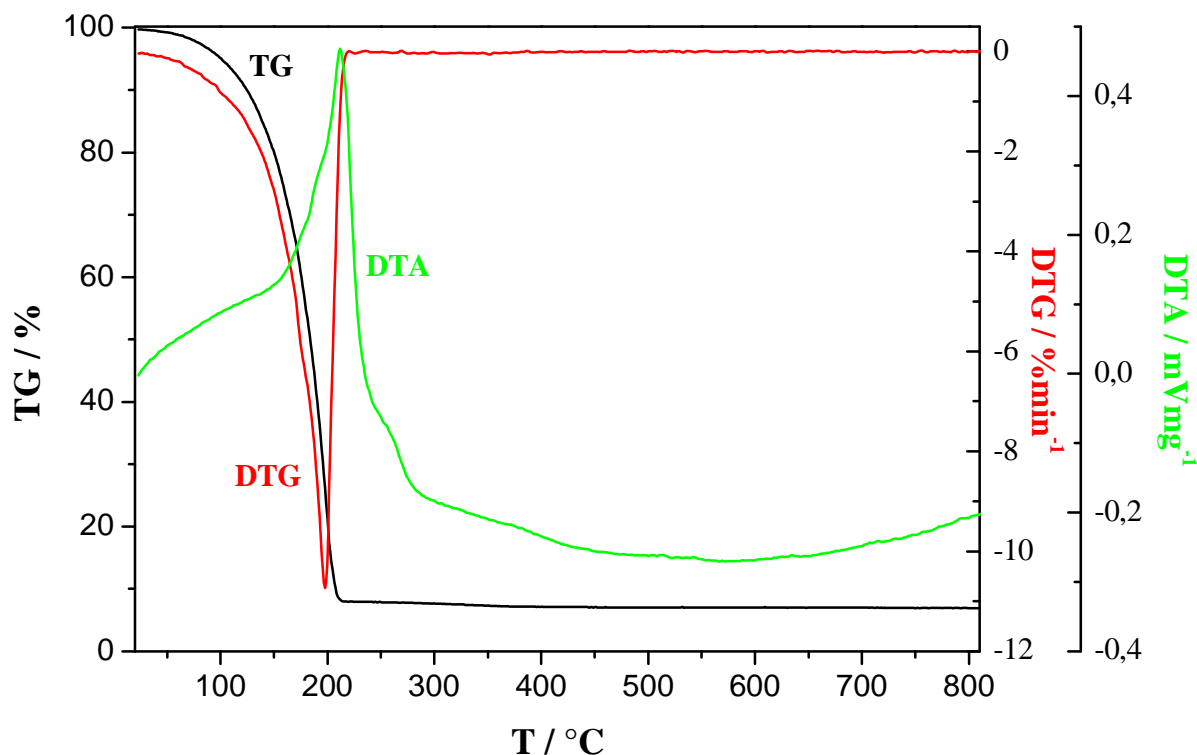


Abbildung 6.13: STA-Analyse des sich bildenden Gels von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (Sol-Gel-Methode). Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Das Gel wurde unter Stickstoff von Raumtemperatur auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 5 Kmin^{-1} aufgeheizt.

Die Auswertung zeigt, dass das untersuchte Komposit im Temperaturbereich von RT bis 210 °C einen deutlichen Massenverlust aufweist. Im DTG-Signal lässt sich ein Peakminimum bei 197 °C feststellen. Dies ist auf die Entfernung des Wassers und die thermische Zersetzung des Ethylenglykols zurückzuführen. Bei 210 °C zeigt die DTA-Kurve ein Peakmaximum. Dieses deutet darauf hin, dass ein endothermer Prozess in diesem Bereich stattfindet. Durch einen bei 560 °C einsetzenden Peak mit einem Minimum im DTA-Signal ist eine Phasenumwandlung von einer amorphen Phase in die orthorhombische Struktur erkennbar. Dieser Umwandlungsprozess ist exotherm (Peak-Minimum bei DTA-Signal). Ab einer Temperatur von 560 °C bleibt die Masse der Probe konstant. Anhand der STA-Analyse kann das thermische Verhalten des sich bei der Sol-Gel - Methode bildenden Gels bestimmt werden. Zusätzlich tragen diese Ergebnisse zur generellen Beurteilung des stabilen Temperaturbereichs der präparierten Kompositmaterialien bei, sodass die Temper-Temperaturen von 600 und 700 °C für die $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite ausgewählt wurden.

In Abbildung 6.14 sind die Röntgendiffraktogramme der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposit-Kathodenmaterialien dargestellt.

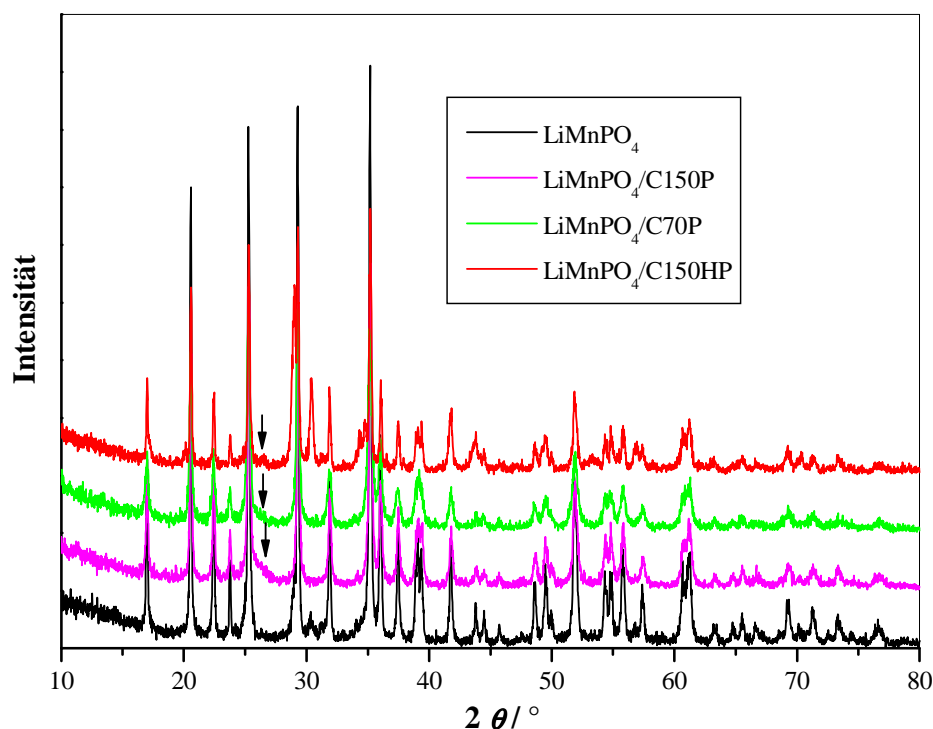


Abbildung 6.14: Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ (10 %) und LiMnPO_4 . Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temper-Temperatur der untersuchten Komposite ist 600 °C.

Ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme zeigt, dass alle Reflexe der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden können und die Bildung von Fremdphasen ausgeschlossen ist. Im Vergleich mit der Lithium-Mangan-Phosphat-Probe zeigen die $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -

Komposite breite Reflexe bei $2\theta = 25,4^\circ$ und $43,7^\circ$, welche auf die Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Phase zurückgeführt werden können (vgl. Anhang, Abbildung 11.3) [5, 6]. Darüber hinaus kann die Partikelgröße des $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Komposits anhand der Röntgendiffraktometrie berechnet werden und somit ergibt sich eine mittlere Partikelgröße von 30,9 nm.

Anhand der thermischen Analyse des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposits ist der stabile Temperaturbereich dieser Probe ab 550°C zu finden. Daher wurden die $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite ab einer Temperatur von 550°C getempert. In Abbildung 6.15 sind die Röntgendiffraktogramme der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP}$ -Komposite dargestellt, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden.

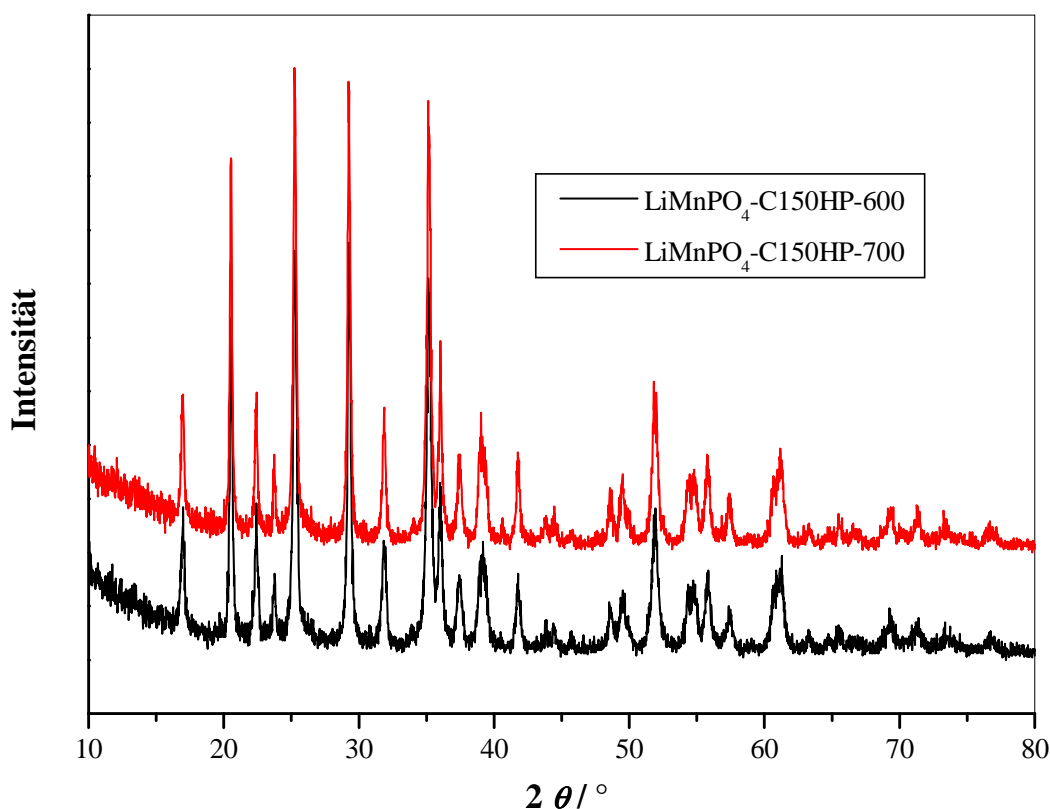


Abbildung 6.15: Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP}$ (10 %). Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temper-Temperatur von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP-600}$ ist 600°C . Die Temper-Temperatur von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP-700}$ liegt bei 700°C .

Bei 600°C und 700°C wurden phasenreine $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Komposite hergestellt. Bei unterschiedlicher Temper-Temperatur ändert sich die Reflex-Intensität, so dass die Kristallinität beeinflusst wird. Abbildung 6.15 zeigt den Einfluss der Temper-Temperatur auf die Kristallinität der untersuchten Komposite. Die Kristallinität des $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP-700}$ -Komposits ist höher als die der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP-600}$ -Probe. Bei einer Temper-Temperatur von 400°C wurde keine phasenreine LiMnPO_4/C -Probe hergestellt (siehe Anhang, vgl. Abbildung 11.4). Diese Beobachtung lässt drauf schließen, dass bei Erhöhung der Temper-Temperatur die

Kristallinität der Lithium-Mangan-Phosphat-Phase zunimmt [93]. T. Drezen *et al.* zeigten, dass die Partikelgröße des LiMnPO_4/C -Komposits bei einer Erhöhung der Temper-Temperatur bis 800 °C zunimmt (BET-Daten) [107]. Ebenfalls haben sie gezeigt, dass die spezifische Kapazität bei der Zunahme der Partikelgröße abnimmt. Bei größeren Primär-Partikel wird die Diffusion von Li^+ -Ionen und der Transport von Elektronen erschwert. S. Oh *et al.* beschichteten Lithium-Mangan-Phosphat mit Acetylen Carbon Black (10, 20, 30 und 40 %) und bewiesen, dass sich die Gitterkonstanten der Komposite bei der Variation des Kohlenstoff-Anteils kaum ändern [48].

In Abbildung 6.16 sind die REM-Aufnahmen von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ dargestellt. Der CNTs-Anteil der hergestellten Komposite wurde variiert, um den Effekt des Kohlenstoff-Nanoröhrchen auf die Morphologie und Partikelgröße zu untersuchen.

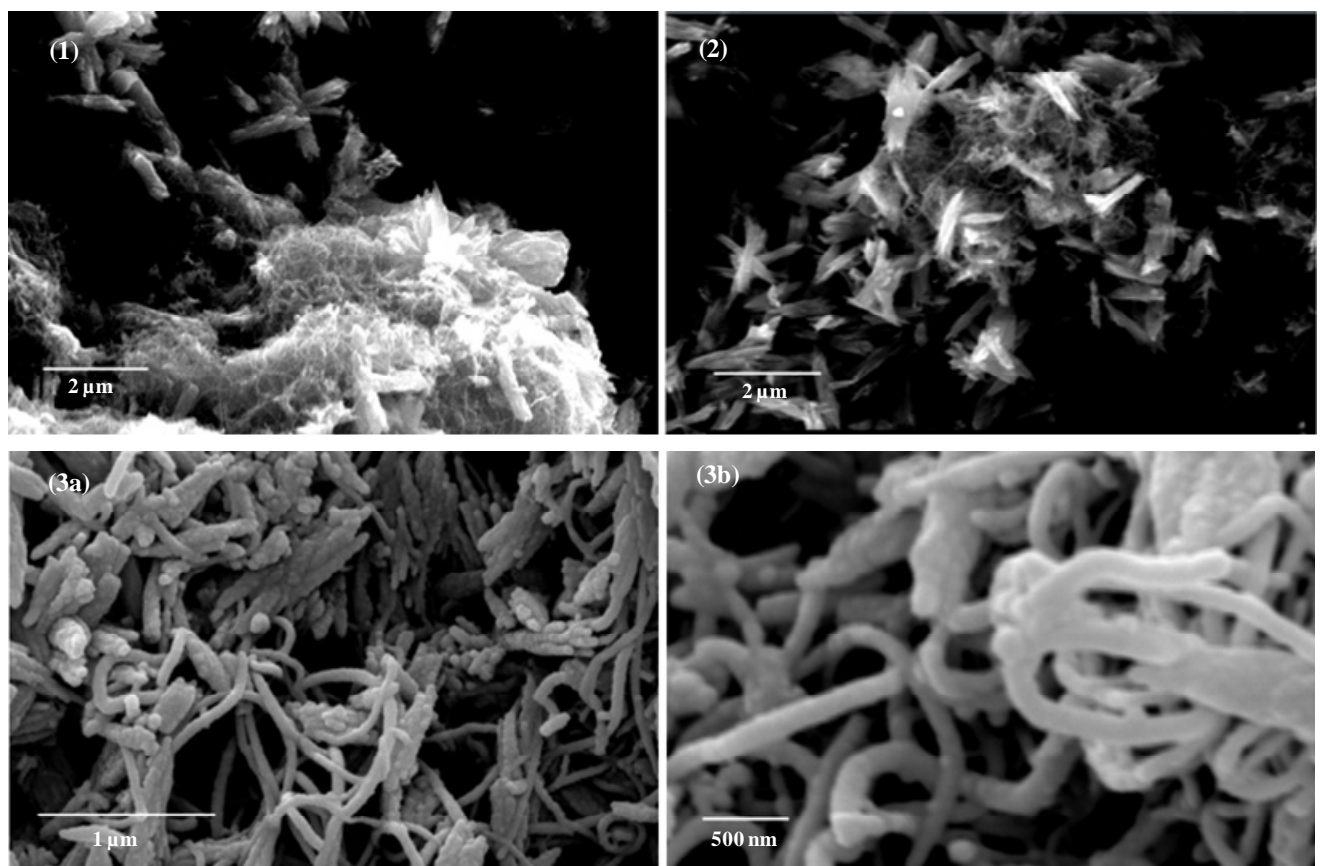


Abbildung 6.16: REM-Aufnahmen von: (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (10 %), (2) $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %) und (3) mit Gold besputteter $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Probe.

Die phasenreinen $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Komposite bringen durch Variation des CNTs-Anteils unterschiedliche Morphologien hervor (siehe Abbildung 6.16). Im Vergleich zum LiMnPO_4 -Material zeigen diese Komposite weniger Agglomerate (siehe Abbildung 6.3). Die Partikel von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (10 %) und $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %) sind ähnlich geformt. Für die $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (10 %)-Probe finden sich Partikel mit Größen zwischen 1-2 µm. Die Probe $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %) weist eine Partikelgröße im Bereich von 200 nm

bis 1 μm auf. Bei der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Probe werden viel kleinere nm-Partikel beobachtet. Steigt der Anteil von CNTs an, sind weniger Agglomerate zu finden.

Als gute Charakterisierung wurden XPS-Messungen durchgeführt. In Abbildung 6.17 werden die Detailspektren von Lithium, Mangan, Phosphor, Sauerstoff und Kohlenstoff des $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (20 %)-Kathodenmaterials dargestellt.

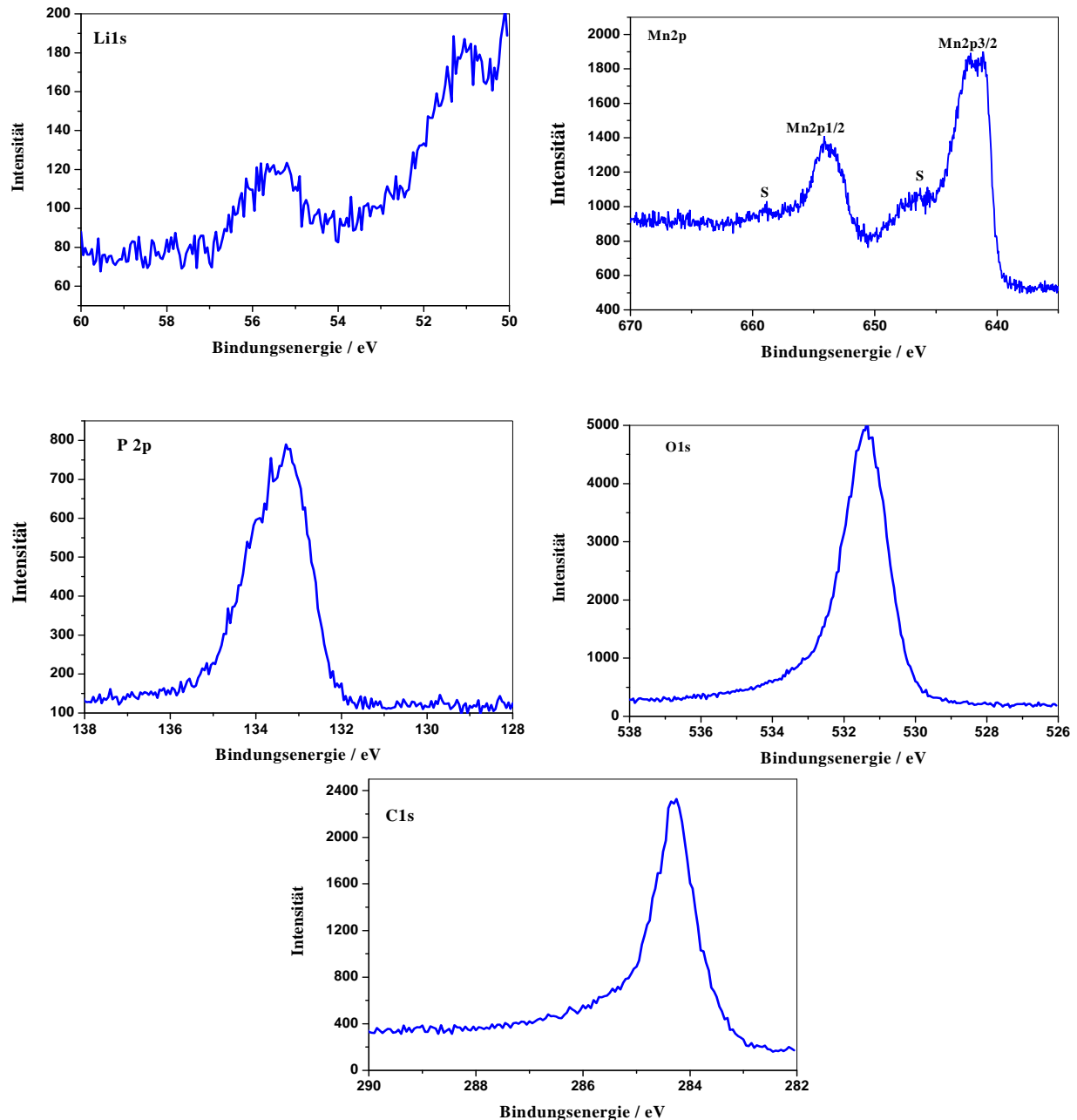


Abbildung 6.17: XPS-Detailspektren von Lithium-Mangan-Phosphat/Kohlenstoff Nanoröhrchen ($\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$).

Bei 55,5 eV liegt der Peak für Lithium (Li1s), dies stimmt mit den Literaturergebnissen überein [108-110]. Durch den Kontakt mit Luft bilden sich Lithium-Oxid, Lithium-Hydroxid und Lithium-Carbonat an der

Oberfläche des Materials. Aufgrund der sehr kleinen chemischen Verschiebungen der einzelnen Komponenten und der geringen Empfindlichkeitsfaktoren ist eine Separation der Beiträge von Lithium-Oxiden, Lithium-Hydroxiden und Lithium-Carbonaten nur sehr schwer möglich [110]. Die $\text{Mn}2p_{3/2}$ - und $\text{Mn}2p_{1/2}$ -Hauptemissionen können bei 641,8 und 653,9 eV beobachtet werden. Der Energieabstand von dem Hauptpeak $\text{Mn}2p_{3/2}$ und seinem Satellit wird mit Mn^{2+} -Ionen korreliert [111]. Im Detailspektrum des Phosphors tritt ein asymmetrischer Peak im Bereich von 130-138 eV auf, der auf die Spin-Bahn-Kopplung ($\text{P}2p_{1/2}$ und $\text{P}2p_{3/2}$) zurückgeführt werden kann [109]. Diese ist charakteristisch für Phosphat-Gruppe [109, 112]. Da die Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit Salpetersäure behandelt wurden, bilden sich C=O- und C-OOH-Verbindungen aus. Im Detailspektrum des Sauerstoffs tritt ein asymmetrischer Peak im Bereich von 529,7-534,7 eV auf. Dieser asymmetrische Peak kann der Phosphat- (531 eV), der C=O- (531,1 eV) und der C-OH-Gruppe (532,7 eV) zugeordnet werden [5, 112]. Die C1s-Emission kann bei 284,3 eV beobachtet werden. Der C1s-Peak wird von den Kohlenstoff-Nanoröhrchen und zu geringeren Anteilen durch C-O dominiert [5, 110, 113].

6.2.2. Synthese der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite durch die Pechini-Methode

Im Vergleich zur Sol-Gel -Methode ist die Pechini-Methode eine Alternative zur Präparation von Komposit-Kathodenmaterialien mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen (C150P). Die Abbildung 6.18 zeigt die Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (100 %), LiMnPO_4 und C150P.

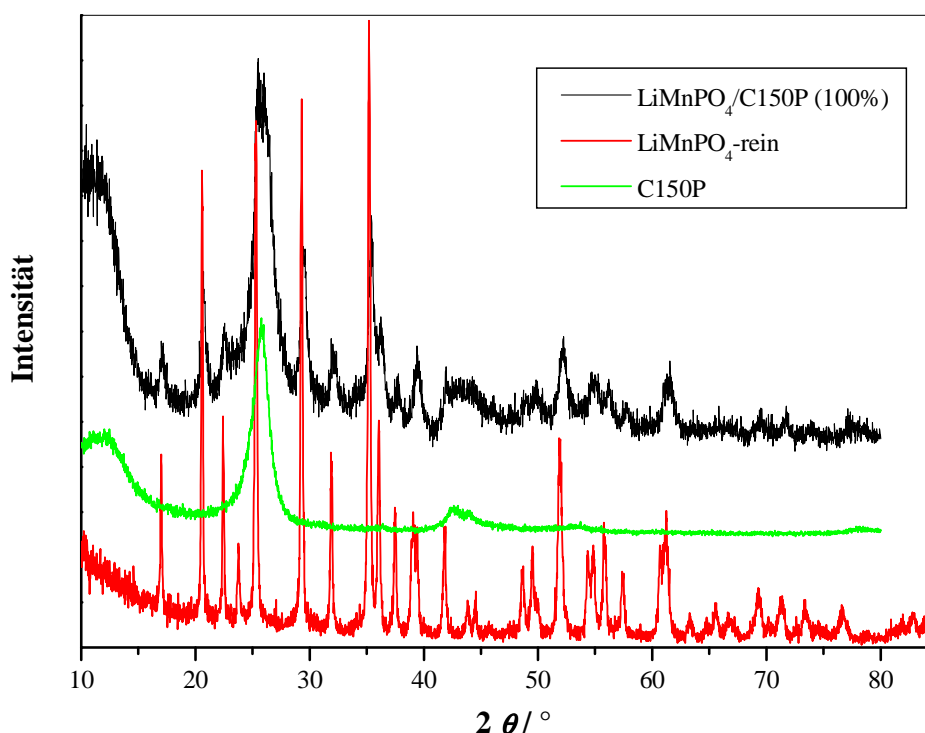


Abbildung 6.18: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme des durch Pechini-Methode präparierten $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Materials, des reinen Lithium-Mangan-Phosphats sowie der Kohlenstoff-Nanoröhrchen (C150P).

Die Gegenüberstellung des Röntgendiffraktogramms des Kompositmaterials mit dem Diffraktogramm des reinen Materials sowie der Kohlenstoff-Nanofaser verdeutlicht, dass die detektierten Reflexe von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (100 %) sowohl vom Lithium-Mangan-Phosphat als auch von Kohlenstoff-Nanoröhrchen stammen (siehe Abbildung 6.18). Im Vergleich mit der Lithium-Mangan-Phosphat-Probe zeigen die $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Probe breite Reflexe bei $2\theta = 25,9^\circ$ und $43,1^\circ$, welche auf die amorphe Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Phase zurückgeführt werden können [5]. Andere Reflexe können der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden. Anschließend konnte keine Nebenphase beobachtet werden.

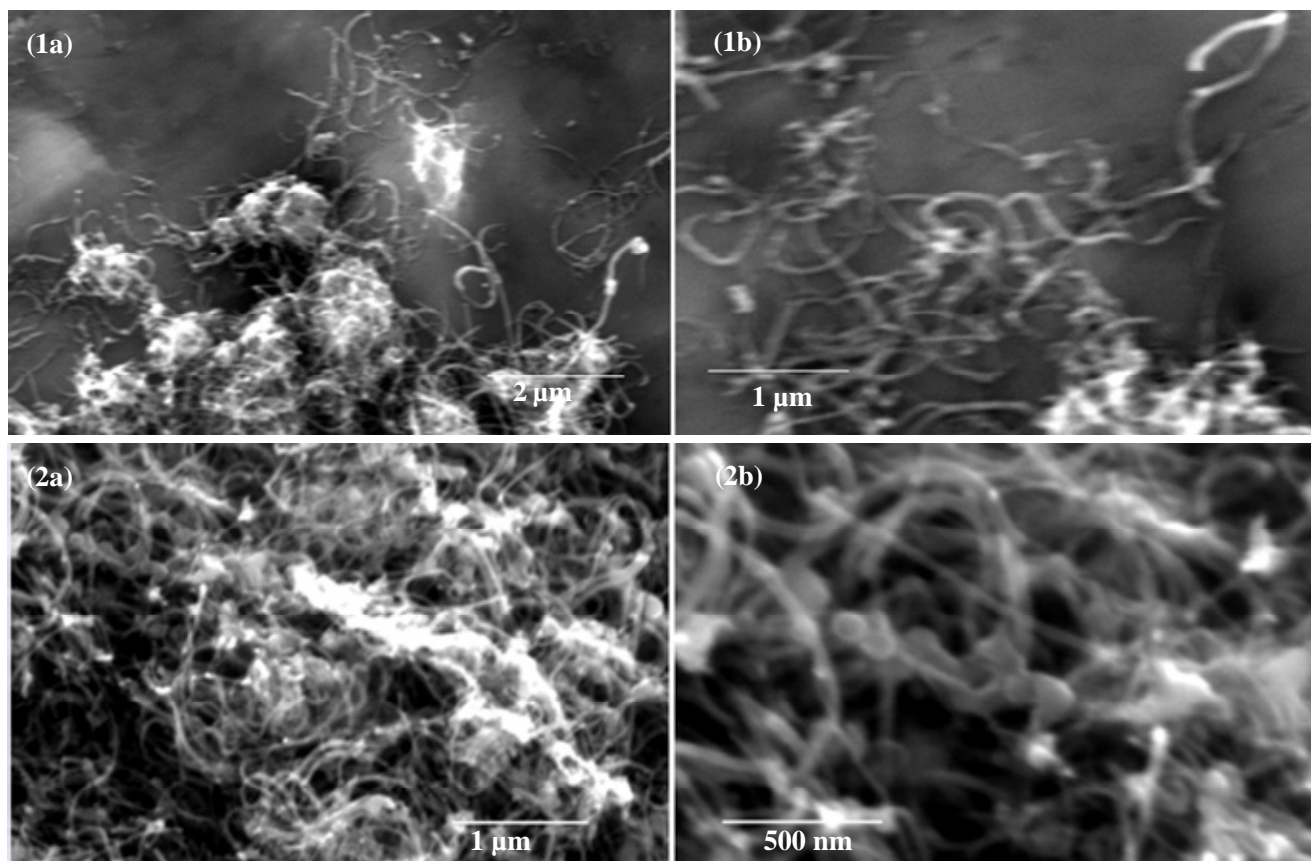


Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Kathodenmaterialien mit unterschiedlichem Anteil der Kohlenstoff-Nanoröhrchen: (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (100 %) und (2) $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %).

Anhand der Pechini-Methode wurden die Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit den aktiven LiMnPO_4 -Partikeln beschichtet. Analog zur Sol-Gel-Methode führt die Beschichtung anhand der Pechini-Methode zu morphologischen Änderungen. Die REM-Aufnahmen der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Komposite bestätigen das Vorhandensein sehr kleiner, ca. 10-20 nm großer Partikel, die die Kohlenstoff-Nanoröhrchen beschichten. Bei einem höheren Anteil von Kohlenstoff-Nanoröhrchen zeigt die REM-Aufnahmen von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (100 %) mehr Agglomerate. Im Vergleich zu REM-Aufnahmen des reinen Lithium-Mangan-Phosphats sind die Partikel der Komposite viel kleiner. Somit kann festgestellt werden, dass die Kohlenstoff-Nanoröhrchen einen großen Einfluss auf die strukturelle Morphologie der Kathodenmaterialien haben (vgl. Abbildung 6.9).

6.2.3. Elektrochemische Charakterisierung

In Abbildung 6.20 sind die Zyklovoltammogramme des mit der Sol-Gel-Methode präparierten $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Materials mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ dargestellt. Die bei den Lade-Entlade-Zyklierungen verwendeten Elektrolyte sind LP30 und LiFAP.

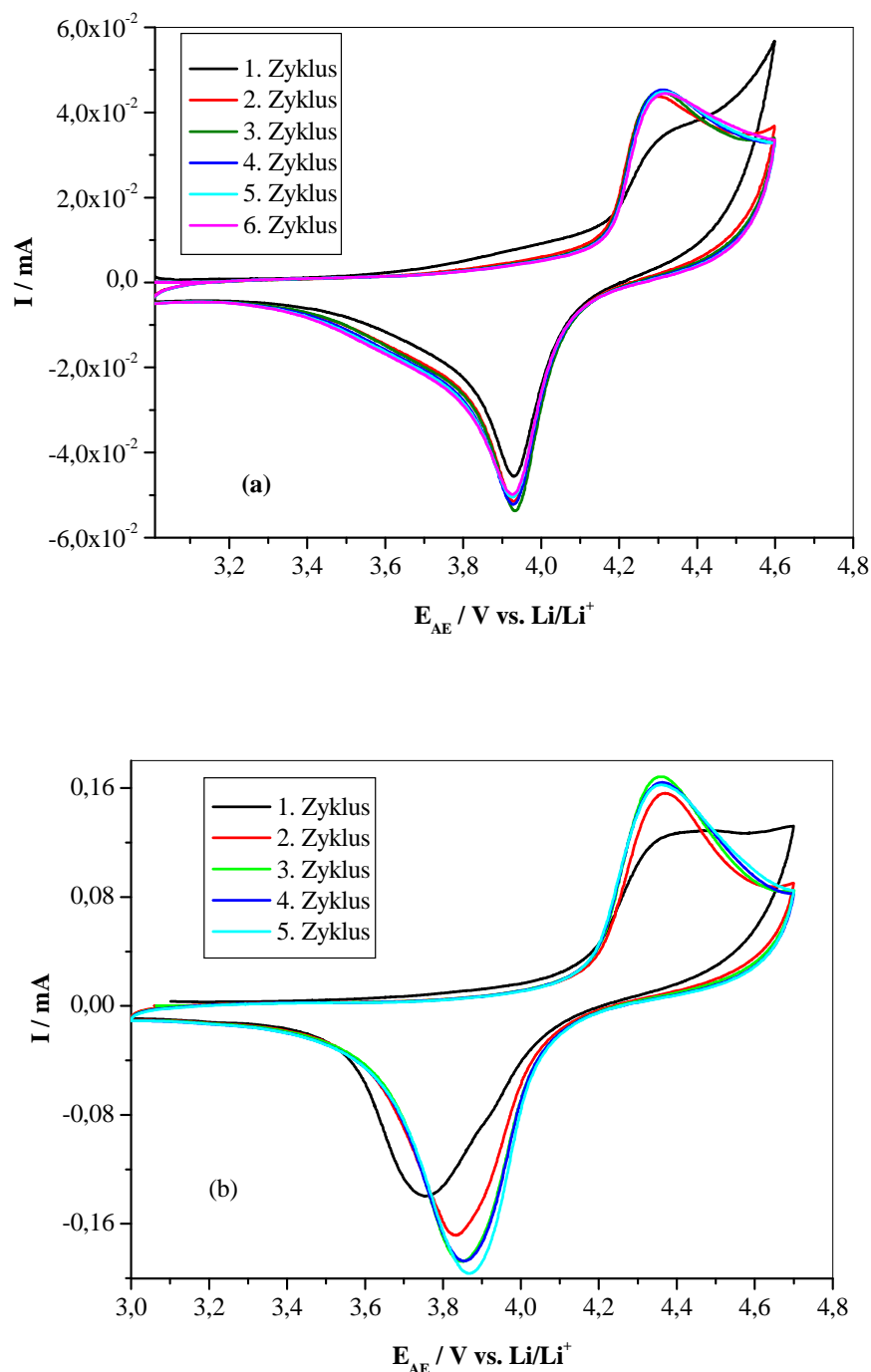


Abbildung 6.20: Zyklische Voltammogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ in verschiedenen Elektrolyten: (a) in LP30 und (b) in LiFAP. Dieses Kompositmaterial wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt.

Wie zuvor für Lithium-Mangan-Phosphat beobachtet, finden sich hier deutliche Oxidations-/ Reduktionspeaks bei etwa 4,3 und 3,9 V (siehe Abbildung 6.20), die auf die Oxidations- und Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares zurückgeführt werden.

Bei der Analyse der Elektrolyt-Stabilität zeigt sich, dass LiFAP im Vergleich zu LP30 stabiler ist, weil keine Elektrolyt-Oxidation im Bereich von 3 bis 4,7 V beobachtet werden kann. In Abbildung 6.20 sind der erste bis der fünfte Zyklus abgebildet, um die Reversibilität zu untersuchen. Eine ähnliche Charakteristik mit kleinen Unterschieden bei den jeweiligen Zyklen ist bei den beiden Zyklovoltammogrammen zu beobachten. Bei Erhöhung der Zyklenzahl verschieben sich die Peakmaxima zur niedrigen Zellspannung. Außerdem findet eine Degradation der Stromstärke statt. Ab dem dritten Zyklus bleibt die Stromstärke nahezu konstant. L. Zhang *et al.* untersuchten LiMnPO_4/C und erhielten einen ähnlichen Kurvenverlauf [114]. In Tabelle 6.10 sind die verwendeten Elektrolyte, Zyklennummer, Lage der Stromextrema sowie Zersetzungsbereich der Elektrolyte gegenübergestellt.

Tabelle 6.6: Übersicht der Untersuchungsergebnisse anhand der Zyklovoltammetrie.

Probe	Elektrolyt	Zyklennummer	Lage der Strommaxima / V	Zersetzungsbereich / mV
<u>$\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$- Sol-Gel</u>	LP30	1. Zyklus	4,34 / 3,93	ab 4,5 V
		2. Zyklus	4,30 / 3,85	
		3. Zyklus	4,30 / 3,94	
	LiFAP	1. Zyklus	4,42 / 3,76	ab 4,7 V
		2. Zyklus	4,36 / 3,82	
		3. Zyklus	4,35 / 3,85	

Im Vergleich mit LiMnPO_4 weisen die LiMnPO_4/C -Komposite eine verbesserte Performance auf (siehe Abbildung 6.21 und Abbildung 6.22).

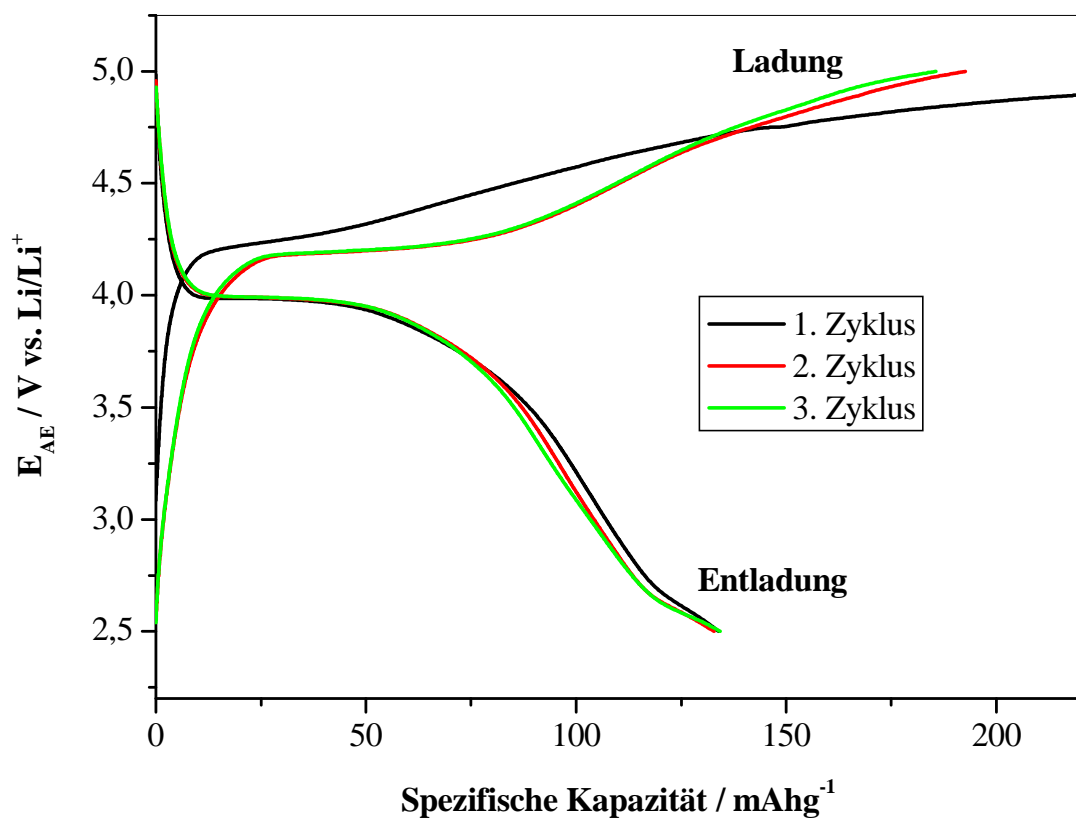


Abbildung 6.21: Galvanostatische Zyklierung des $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ bei einer C-Rate von $\text{C}/20$. Es ist der erste, zweite und dritte Lade- bzw. Entladezyklus abgebildet.

In Abbildung 6.21 sind die ersten der Lade-Entlade-Zyklen des $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Kompositmaterials abgebildet. Die untersuchte Probe wurde hierfür in einem Spannungsbereich von 2,5-5 V zyklisiert. Bei diesem Komposit erfährt der erste Ladezyklus einen starken Anstieg. Dann folgt ein Plateaubereich (4,0-4,3 V), der danach in einen starken Anstieg bis zur oberen Spannungsgrenze von 5 V übergeht. Ebenso ist ein Plateaubereich für den Entladezyklus erkennbar. Die Potentiale der charakteristischen Plateaus sind vergleichbar mit den Werten des Zyklovoltammogramms (vgl. Abbildung 6.20). Die mit der Sol-Gel-Methode synthetisierten Komposite wurden durch galvanostatische Messungen untersucht, um den Effekt des Kohlenstoffanteils auf die elektrochemischen Eigenschaften zu analysieren. Steigt der Anteil von CNTs an, resultiert eine höhere Batterieleistung, wie die Übersicht der Entladekapazität der untersuchten Kathodenmaterialien in Tabelle 6.7 bestätigt.

Tabelle 6.7: Vergleich der Entladekapazität zwischen den Komposit-Kathodenmaterialien (AM: Aktivmaterial, KM: Komposit-Kathodenmaterial).

Kathodenmaterialien	Zusammensetzung der Elektrode	Entladekapazität bei C/10 (mAhg ⁻¹)
LiMnPO ₄	AM:CB:PTFE = 85:10:5	23
LiMnPO ₄ /C70P (10 %)	KM:PTFE = 90:10	26
LiMnPO ₄ /C150HP (10 %)	KM:PTFE = 90:10	23,7
LiMnPO ₄ /C150P (10 %)	KM:PTFE = 90:10	30,1
LiMnPO ₄ /C150P (30 %)	KM:PTFE = 90:10	51

Anhand der Tabelle 6.7 ist zu entnehmen, dass die Entladekapazität der Komposit-Kathodenmaterialien höher als die von Lithium-Mangan-Phosphat ist. Weiterhin lässt sich festhalten, dass C150P ein besseres Trägermaterial ist, da die Entladekapazität von LiMnPO₄/C150P höher als die von LiMnPO₄/C70P (10 %) und LiMnPO₄/C150HP (10 %) ist. Daher fokussiert sich diese Arbeit im Folgenden auf die Präparation der auf C150P basierten Kathodenmaterialien. Durch die Beschichtung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit aktivem LiMnPO₄-Olivin steigt die elektrische Leitfähigkeit und somit kann eine hohe Entladekapazität erhalten werden. In Abbildung 6.22 werden die Lade- und Entladekapazität von LiMnPO₄/C150P (20, 30 und 50 %) bei einer C/20-Rate dargestellt.

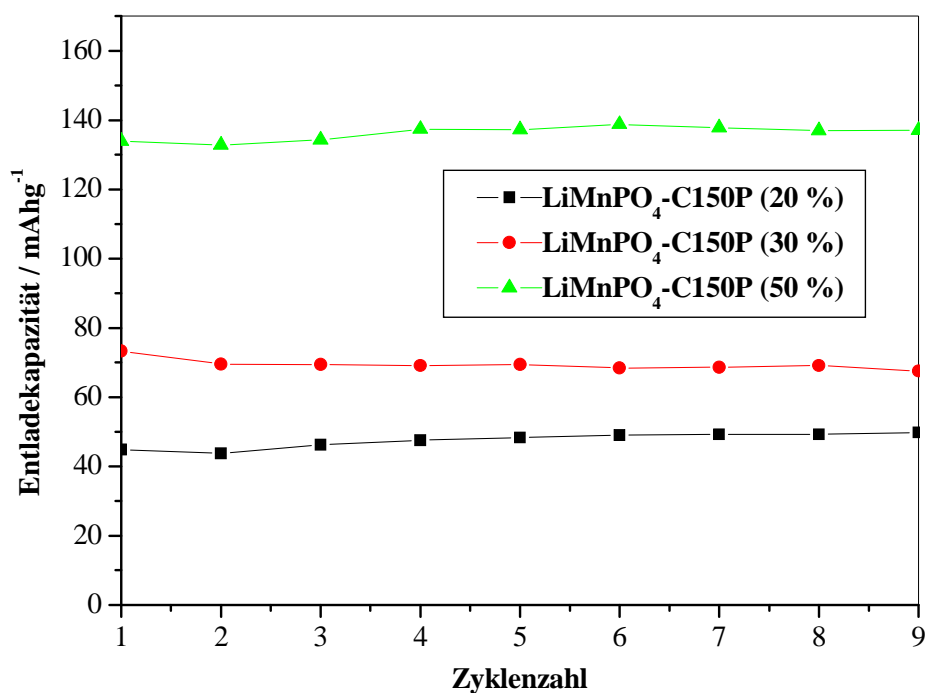


Abbildung 6.22: Die spezifische Kapazität von LiMnPO₄/C150P (20, 30 und 50 %) in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei C/20 bei der Zyklierung in einem Spannungsbereich von 2 bis 5 V. Diese Composite wurden durch die Sol-Gel-Methode präpariert.

Ein Vergleich des ersten Zyklus für verschiedene Komposite $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ mit verschiedenem Kohlenstoff-Anteil ergibt, dass die höchste spezifische Entladekapazität 134 mAhg^{-1} für den $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Komposit beträgt. Bei Betrachtung der spezifischen Kapazität aller Komposite im Vergleich weist der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (20 %)-Komposit deutlich kleinere spezifische Entlade-Kapazität auf (ca. 45 mAh g^{-1}), was auf die wesentlich geringere Leitfähigkeit zurückgeführt werden kann [115]. Bei einer C/20-Rate ergibt sich eine Entladungskapazität von 134 mAhg^{-1} für das $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Material, was 78,8 % der theoretischen Kapazität entspricht. Bei Erhöhung der Zyklenzahl erreicht die Entladekapazität ein Maximum von 138 mAhg^{-1} , danach fällt es ab (ca. 132 Ahg^{-1}). Bei der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %)-Probe liegt die maximale Entladekapazität bei 73 mAhg^{-1} . Die für die $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Komposite erhaltenen Kapazitätswerte sind deutlich höher als die Werte von LiMnPO_4 (vgl. Kap. 6.1.3) und kann auf die verbesserte elektrische Transporteigenschaften durch die C-Substrate zurückgeführt werden. S. Bodoardo *et al.* untersuchten den Effekt der Kohlenstoff-Beschichtung auf die elektrochemische Performance [116]. Sie beschrieben eine hohe Entladekapazität von ca. 140 mAhg^{-1} bei C/20 für den LiFePO_4/C (20 % ACB)-Komposit. Diese Entlade-Kapazität ist die höchste erreichbare Kapazität von Kompositen LiFePO_4/C (0, 10 und 20 %). Es wurde ebenfalls bestätigt, dass die Entladekapazität mit zunehmendem Kohlenstoff-Anteil ansteigt. Auch Z. Chen *et al.* beobachteten eine Zunahme der Entladekapazität mit steigendem Kohlenstoff-Anteil für LiFePO_4/C (C = Glukose) [117]. Jedoch kann weitere Zunahme des Kohlenstoff-Anteils (> 25 %) zu einem Kapazitätsverlust führen, so dass die Entladekapazität von LiFePO_4/C (30 %) geringer als die von LiFePO_4/C (25 %) ist.

Für die Untersuchung bezüglich der Zyklenstabilität der synthetisierten Komposit-Kathodenmaterialien wurden bis zu 9 Zyklen aufgenommen (vgl. Abbildung 6.22). Insbesondere wurde die $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Probe bei verschiedenen C-Raten zyklisiert (vgl. Abbildung 11.21). Es zeigt sich, dass die untersuchten Komposit-Kathodenmaterialien gute Stabilitäten aufweisen. Die Ergebnisse der galvanostatischen Messungen des $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %)-Komposits zeigen, dass die Entladekapazität von der C-Rate abhängig ist. Bei höheren C-Raten ist die Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ geringer. Bei C/100 liegt Entladekapazität dieser Probe bei 170 mAhg^{-1} , was bei 100 % der theoretischen Kapazität liegt.

Tabelle 6.8: Die maximale Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %) bei C/100, C/25 und C/20.

C-Rate	Die maximale Entladekapazität / mAhg^{-1}
C/100	170
C/25	104
C/20	73,4
C/10	51

Die galvanostatischen Ergebnisse der durch die Pechini-Methode hergestellten $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

Tabelle 6.9: Die Entladekapazität der durch die Pechini-Methode präparierten $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Komposite bei C/25.

Komposit-Kathodenmaterialien-	Die Entladekapazität vom ersten Zyklus bei C/25 / mAhg^{-1}
$\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %)	61,1
$\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)	94,2

Im Vergleich zu den durch die Pechini-Methode hergestellten Kompositen weisen die $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Kathodenmaterialien, die anhand der Sol-Gel-Methode synthetisiert wurden, eine bessere Performance auf (vgl. Abbildung 11.22).

6.2.4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse an $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ haben gezeigt, dass die Beschichtung der CNTs mit aktiven Materialien eine erfolgsversprechende Strategie für effektive Kathodenmaterialien darstellt. Anhand der Sol-Gel- und Pechini-Methode werden CNTs mit aktiven LiMnPO_4 -Materialien beschichtet, um die $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite zu präparieren. Im Vergleich zu CNT-freien LiMnPO_4 -Proben zeigen diese Komposite eine Verbesserung der elektrochemischen Performance bezüglich der Entladekapazität. Anschließend wurde gezeigt, dass die Trägermaterialien bzw. CNTs einen signifikanten Einfluss auf die Morphologie sowie die elektrochemischen Eigenschaften haben. Basierend auf den in diesem Abschnitt durchgeführten Experimenten und Analysen können die im Folgenden aufgelisteten Erkenntnisse zusammengefasst werden:

- XRD-Untersuchungen der Komposite zeigen, dass alle Reflexe von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden. Im Vergleich zur reinen Lithium-Mangan-Phosphat-Probe zeigen die LiMnPO_4/C -Komposite breite Reflexe bei $2\theta = 25,4$ und $43,7^\circ$, welche auf die Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Phase zurückgeführt werden können.
- Im Vergleich zu $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ (10, 20, 30 %) zeigt der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ (50 %)-Komposit eine bessere Morphologie, da innerhalb der Röhrchen ein guter Kontakt zwischen den Kohlenstoff-Nanoröhrchen und dem aktiven LiMnPO_4 -Material besteht.
- Im Vergleich zu LP30 weist der LiFAP-Elektrolyt eine höhere Elektrolytstabilität auf. In Tabelle 6.10 sind die verwendeten Elektrolyten, Lage der Stromextrema sowie Zersetzungsbereich der Elektrolyte gegenübergestellt.

Tabelle 6.10: Übersicht der Untersuchungsergebnisse anhand der Zyklovoltammetrie (1. Zyklus).

Probe	Elektrolyt	Lage der Strommaximum / V	Lage der Stromminimum / V	Zersetzungsbereich / mV
<u>$\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$</u>	LP30	4,34	3,93	ab 4,5 V
<u>- Sol-Gel</u>	LiFAP	4,42	3,76	ab 4,7 V

- Der Vergleich der Entladekapazität der Komposite zeigt, dass die Entladekapazität der Kathodenmaterialien von der Art der Kohlenstoff-Nanoröhrchen abhängt. Die galvanostatischen Ergebnisse der durch die Sol-Gel-Methode hergestellten $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst. Im Vergleich zur Entladekapazität von LiMnPO_4 ist die Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ (10 %) etwas höher. Weiterhin lässt sich festhalten, dass sich C150P als besseres Trägermaterial erweist, da die Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ höher als die von $\text{LiMnPO}_4/\text{C70P}$ (10 %) und $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP}$ (10 %) ist.

Tabelle 6.11: Vergleich der Entladekapazität zwischen den Komposit-Kathodenmaterialien und dem Lithium-Mangan-Phosphat-Komposit.

Kathodenmaterialien	Zusammensetzung der Elektrode	Entladekapazität bei C/10 (mAhg^{-1})
LiMnPO_4	AM:CB:PTFE = 85:10:5	23
$\text{LiMnPO}_4/\text{C70P}$ (10 %)	KM:PTFE = 90:10	26
$\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (10 %)	KM:PTFE = 90:10	30,1
$\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP}$ (10 %)	KM:PTFE = 90:10	23,7

- Der Anteil von Kohlenstoff-Nanoröhrchen hat einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemische Performance. Die $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Kompositprobe zeigt die beste Performance hinsichtlich der Entladekapazität. Weiterhin weist dieses Material eine hohe Zyklenstabilität über die ersten elf Zyklen auf.

Tabelle 6.12: Zusammenfassung der Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ mit unterschiedlichem Anteil der Kohlenstoff-Nanoröhrchen.

Materialien	Die Entladekapazität vom ersten Zyklus $/\text{mAhg}^{-1}$	
	C/20	C/10
$\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (20 %)	45	39,1
$\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %)	73,4	51
$\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)	134	121

Aufgrund der hohen Entladekapazität ist $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ ein potentielles Kathodenmaterial für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien. Im Vergleich zur Pechini-Methode ist die Sol-Gel-Methode geeigneter zur Präparation der Kathodenmaterialien, da die durch die Sol-Gel-Synthese hergestellten Komposite eine bessere Performance hinsichtlich der Entladekapazität aufweisen.

6.3. Einfluss der Kohlenstoff-Nanofaser

Zur Untersuchung des Einflusses des Trägermaterials auf die Morphologie bzw. die Batterieperformance wurde das LiMnPO_4 -Aktivmaterial in systematischer Variation der Parameter auf die Kohlenstoff-Nanofaser aufgebracht. Zusätzlich sollte der Einfluss des Anteils der Kohlenstoff-Nanofaser auf die Batterieperformance evaluiert und als geeignetes Kathodenmaterial hinsichtlich der spezifischen Entladekapazität und der Zyklenstabilität optimiert werden, so dass es die an ein zukünftiges Kathodenmaterial gestellten Anforderungen erfüllt.

6.3.1. Strukturanalyse der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite

Abbildung 6.23 zeigt die Morphologie der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ Komposite. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Struktur der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (30 %)-Probe aus Nanopartikel besteht. Die Partikelgröße dieser Probe liegt im Bereich von 190-280 nm. Steigt der Anteil des CNFs, verteilen sich kleinere Partikel auf CNFs und dabei ist ein guter elektrischer Kontakt ausgebildet (siehe Abbildung 6.23-2).

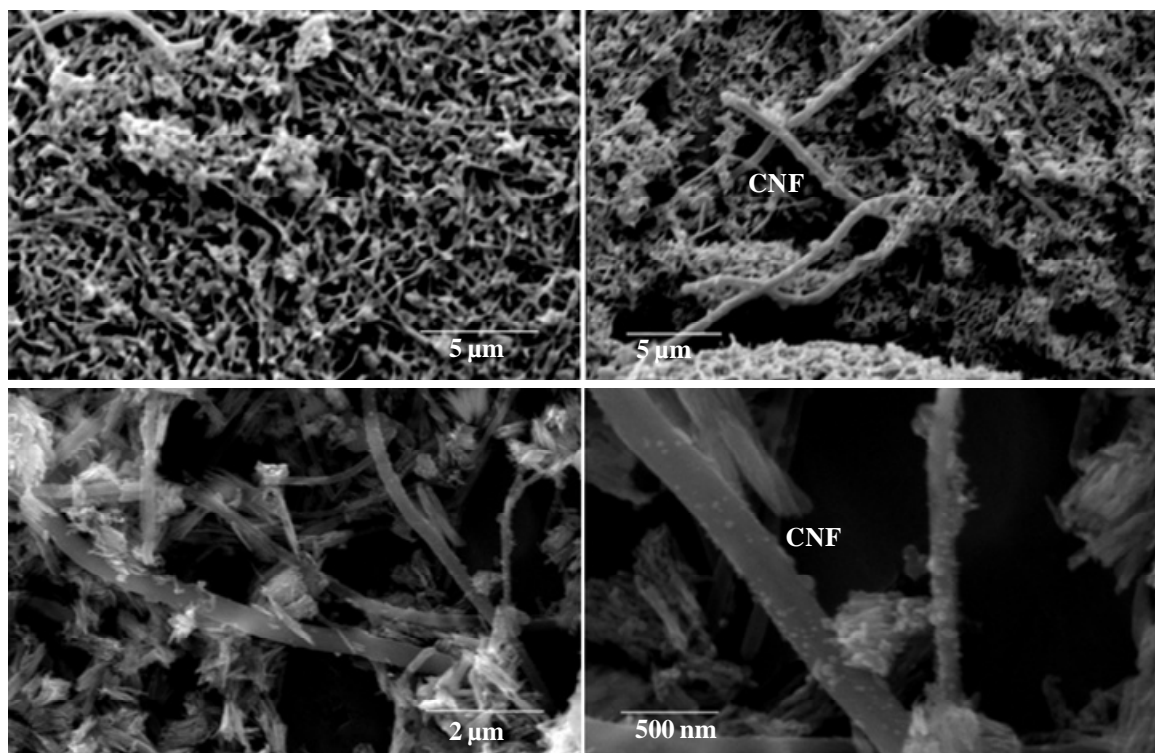


Abbildung 6.23: REM-Aufnahmen von (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (30 %) und (2) $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %).

Die Größe der Partikel ist nicht nur von der Herstellungsmethode und Temperatur sondern auch vom Anteil der Kohlenstoff-Nanofaser abhängig. So sinkt die Kristallgröße mit zunehmendem Kohlenstoff-Anteil. Bei dem $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Komposit ist die Partikelgröße unterschiedlich groß. Durchschnittlich liegt die

Partikelgröße im Bereich von 20-200 nm. Weiterhin sind Agglomerationen zu finden (siehe Abbildung 6.23-2). Z. Chen *et al.* verwendeten Glucose als Kohlenstoffquelle und synthetisierten LiFePO₄/C-Komposite mittels eines Sol-Gel-Prozesses [117]. Sie beschrieben, dass die Partikel der LiFePO₄/C-Kompositprobe kleiner als die der LiFePO₄-Probe sind. Sie berichteten ebenfalls von einem Zusammenhang zwischen dem Partikelwachstum und dem Anteil der Kohlenstoffbeschichtung.

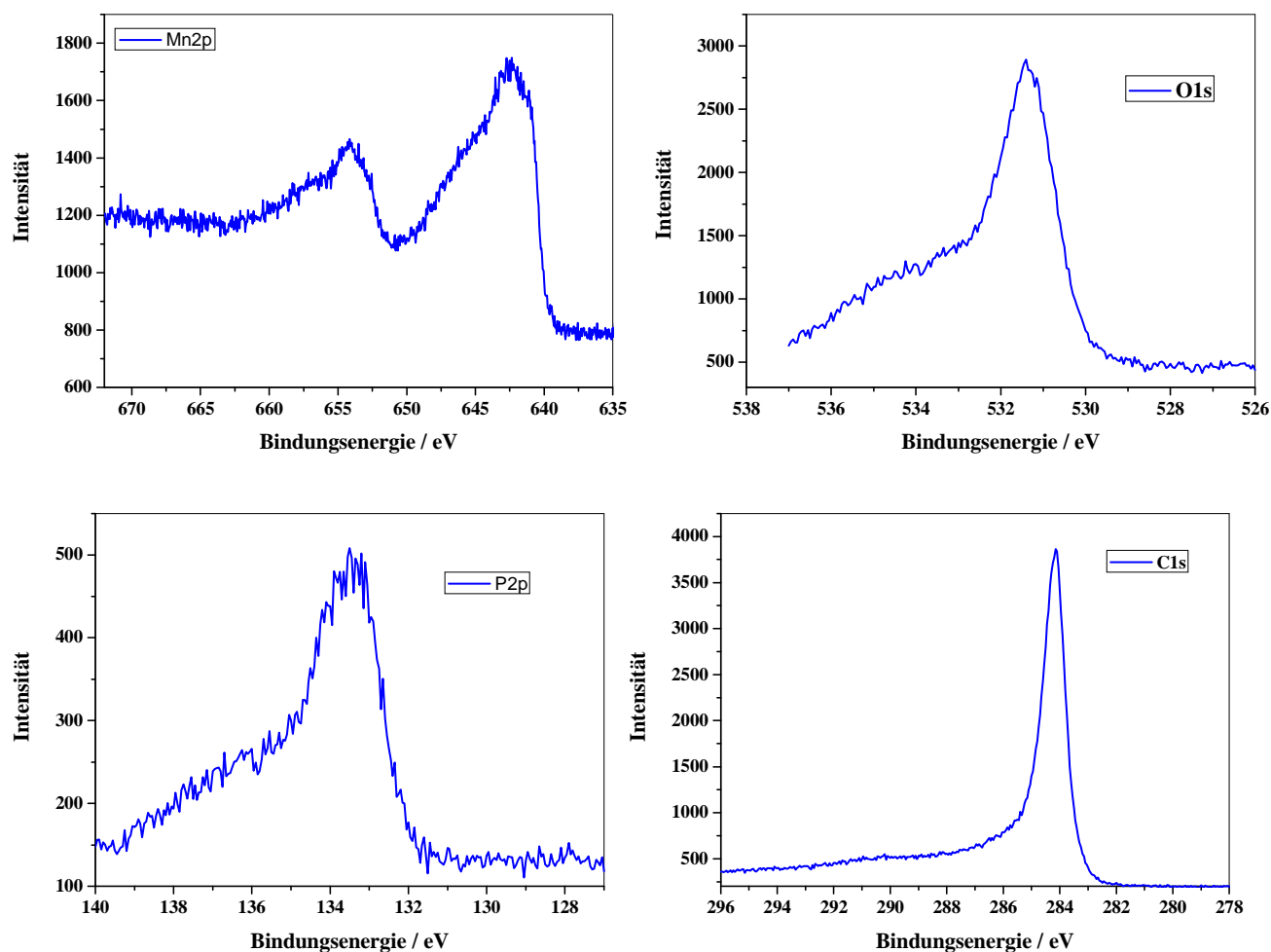


Abbildung 6.24: XPS-Detailspektren von LiMnPO₄/CNF (50 %). Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei 0,75 mol L⁻¹. Diese Probe wurde bei einer Temperatur von 600 °C getempert.

Anhand der XPS-Messung können zwei Hauptemissionen des Mangans bei 642 und 654 eV beobachtet werden. Die Positionen der Hauptemissionen und der Energieabstand des Mn2p_{3/2}-Hauptpeaks und seinem Satellit von 5,1 eV zeigen die Anwesenheit von Mn²⁺-Ionen [118, 119]. Die bei 133 eV einsetzende P2p-Emission ist charakteristisch für die Phosphat-Gruppe. Der asymmetrische C1s-Peak, der der Kohlenstoff-Nanofaser zugeordnet werden kann, liegt bei 284,1 eV. Weiterhin kann eine kleine Schulter bei 290,4 eV beobachtet werden, die auf die C-OH- und C=O-Gruppen zurückgeführt werden kann [5, 110]. Im Bereich von 528-536 eV

zeigt sich die O1s-Emission. Der in diesem Bereich einsetzende, asymmetrische Peak kann dem Olivin-Sauerstoff, der C=O-Gruppe und C-OH-Gruppe zugeordnet werden [5, 112].

6.3.2. Elektrochemische Charakterisierung

Das Zyklovoltammogramm des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Kompositmaterials ist in Abbildung 6.25 gezeigt. Diese Messung wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ aufgenommen. Die Probe wurde in einem Spannungsbereich von 3-4,8 V zyklisiert. Aus den ermittelten charakteristischen Stromverläufen können Informationen über die an den Elektroden ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen gewonnen werden.

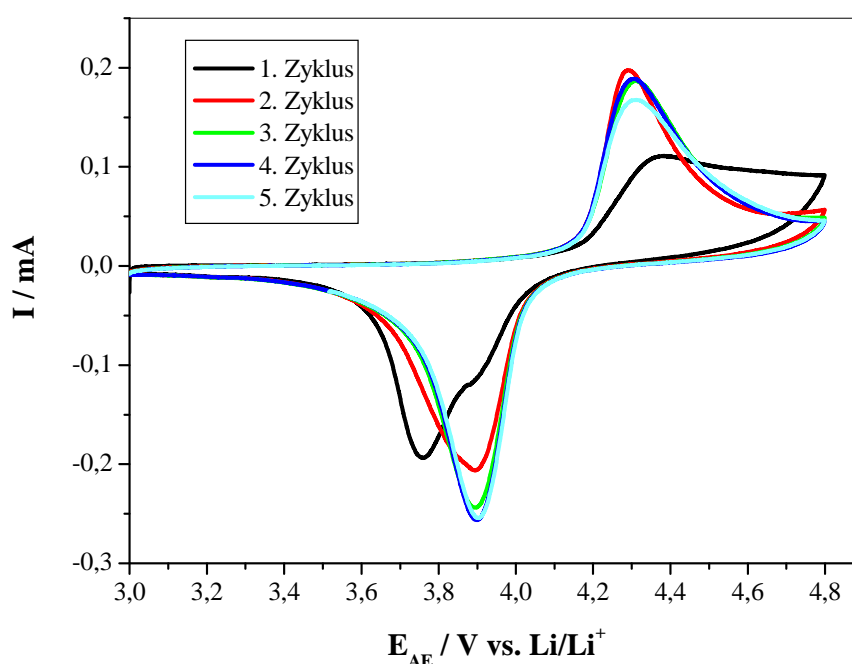


Abbildung 6.25: Zyklovoltammogramm von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %). Dieses Komposit wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors ist $0,75 \text{ mol l}^{-1}$. Die Temperatur liegt bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. LiFAP wurde als Elektrolyt verwendet.

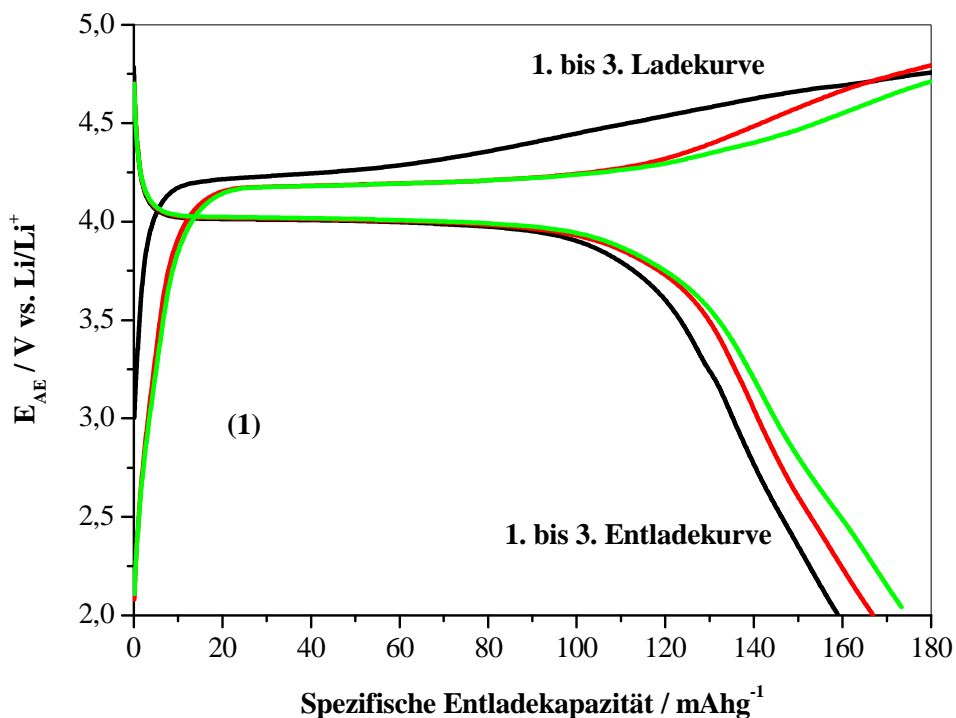
Für $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %) ist die mittels Zyklovoltammetrie ermittelte Stromstärke für die ersten fünf Zyklen in Abhängigkeit des E_{AE} -Zellpotentials gezeigt (vgl. Abbildung 6.25). Am Anfang der Zyklierung nimmt die Spannung langsam zu, durchläuft ein Maximum, nimmt danach aber wieder ab. Das Strom-Maximum des ersten Zyklus liegt bei 4,37 V. Bis die obere Spannungsgrenze von 4,8 V erreicht wird, verringert sich der Strom. Bei 3,76 V kann das Stromminimum beobachtet werden. Die Strommaxima bzw. -Minima beschreiben die Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares. Ab dem zweiten Zyklus findet eine Degradation der Stromstärke statt. Ab dem vierten Zyklus bleibt die Stromstärke nahezu konstant. Im

untersuchten Spannungsbereich findet keine Elektrolyt-Zersetzung statt. In Tabelle 6.13 sind die Potentiale des Oxidationspeaks und Reduktionspeaks in Abhängigkeit der Zyklenzahl dargestellt.

Tabelle 6.13: Potentiale der Oxidation und Reduktion von Mangan bei der zykovoltammetrischen Untersuchung des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Materials. Der verwendete Elektrolyt ist LiFAP.

Material	Zyklusnummer	Potential / V	
		Oxidation	Reduktion
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50%)- Sol-Gel	1. Zyklus	4,37	3,8
	2. Zyklus	4,29	3,89
	3. Zyklus	4,31	3,89
	4. Zyklus	4,3	3,89
	5. Zyklus	4,3	3,91

Anhand der galvanostatischen Messungen können die Entladekapazitäten der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite bestimmt werden, um den Einfluss der Kohlenstoff-Nanofaser auf die elektrochemische Performance zu untersuchen (siehe Abbildung 6.26).



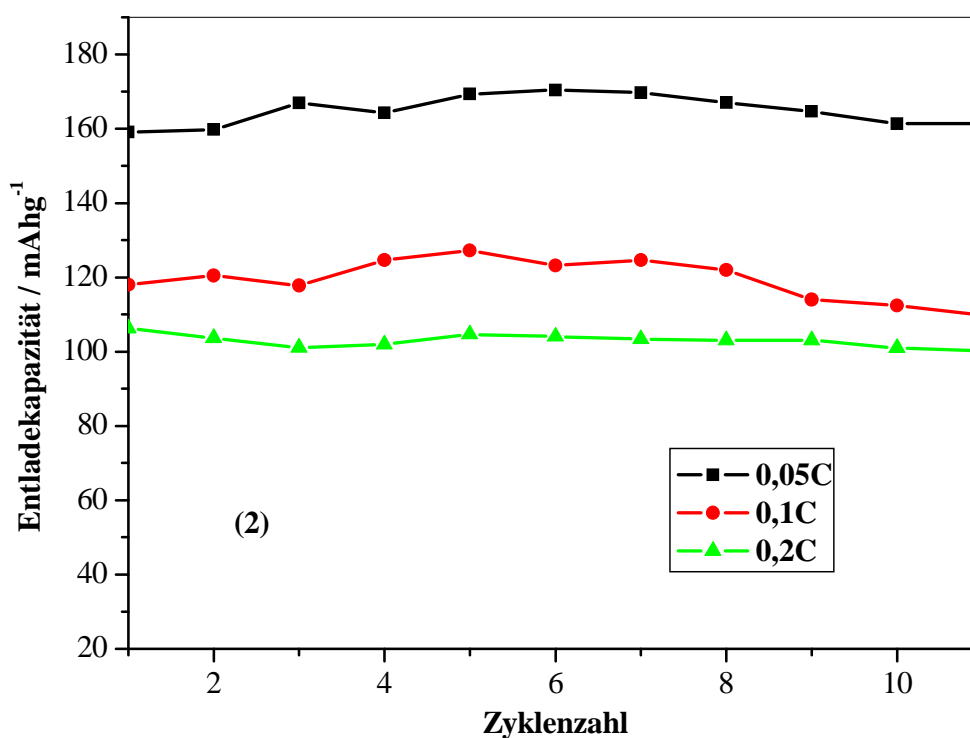


Abbildung 6.26: Lade- / Entladekurven von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %) in den ersten drei Zyklen bei C/20 (1). Verlauf der Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl bei C/20, C/10 und C/5 (2).

In Abbildung 6.26-1 sind die ersten drei Lade-Entlade-Zyklen von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %) dargestellt. Bei diesen Ladekurven steigt die Spannung zuerst auf ca. 4,1 V an und flacht dann zu einem Plateau ab. Dieses Plateau entspricht dem Oxidationspeak im Zyklovoltammogramm aus Abbildung 6.20. Der Plateaubereich erstreckt sich bis etwa 4,2 V. Danach steigt die Kurve leicht bis auf 4,8 V an. Der erste Zyklus liefert mit Erreichen der oberen Spannungsgrenze von 4,8 V eine maximale Kapazität von 175 mAhg^{-1} . Die maximale Ladekapazität der ersten drei Zyklen bleibt fast konstant.

In den Entladezyklen ist zu Beginn ein starker Abfall zu beobachten. Dann folgt ein Plateaubereich bis etwa 3,7 V, der danach in einen ausgeprägten Abstieg bis zur Spannungsgrenze von 2 V übergeht. Der erste Zyklus ergibt eine Entladekapazität von 160 mAhg^{-1} , die bei 97 % der theoretischen Kapazität liegt. Dieser Wert steigt im zweiten und dritten Zyklus leicht an und nimmt dann ab dem vierten Zyklus wieder ab. Dieser Unterschied kann auf die Oxidation des Elektrolyten zurückgeführt werden [120, 121].

Die Zyklierung mit steigenden C-Raten wird in Abbildung 6.26-2 dargestellt. Bei Erhöhung der C-Rate verringert sich die Entladekapazität der Batterie, was mit den publizierten Untersuchungen übereinstimmt [122, 123]. Für die Messung bei einer C/10-Rate ergibt der Entladevorgang des fünften Zyklus eine maximale Entladekapazität von 127 mAhg^{-1} . Nach zehn Zyklen stabilisieren die Kapazitäten des Entladevorganges auf ca. 110 mAhg^{-1} . Für die C/5-Rate findet sich ein stabiler Kapazitätsbereich von 100 bis 105 mAhg^{-1} , der bei

ca. 62 % der theoretischen Kapazität liegt. Anhand der elektrochemischen Ergebnisse kann festgestellt werden, dass durch die vorgestellten Sol-Gel-Prozesse $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite hergestellt werden, die eine hohe Entladekapazität und eine gute Zyklenstabilität für unterschiedliche C-Rate (C/20, C/10 und C/5) aufweisen. Der Anteil der Kohlenstoff-Nanofaser wurde variiert, um seinen Einfluss auf die elektrochemische Performance der gesamten Elektrode zu untersuchen. In Tabelle 6.14 wird die Entladekapazität der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite bei C/10 zusammengefasst.

Tabelle 6.14: Entladekapazität der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite bei C/10.

Kompositmaterialien	Entladekapazität bei C/10 / mAhg^{-1}
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (30 %)	106
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)	121
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (60 %)	80
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (70%)	75

Die Ergebnisse der Variation des CNF-Anteils zeigen, dass $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %) die optimale Kapazität aufweist. Im Vergleich dazu weisen andere Komposite $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (30, 60, 70 %) niedrigere Kapazitäten auf. Im Folgenden ist die Entladekapazität der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50, 60 und 70 %)-Komposite als Funktion der Zyklenzahl gezeigt.

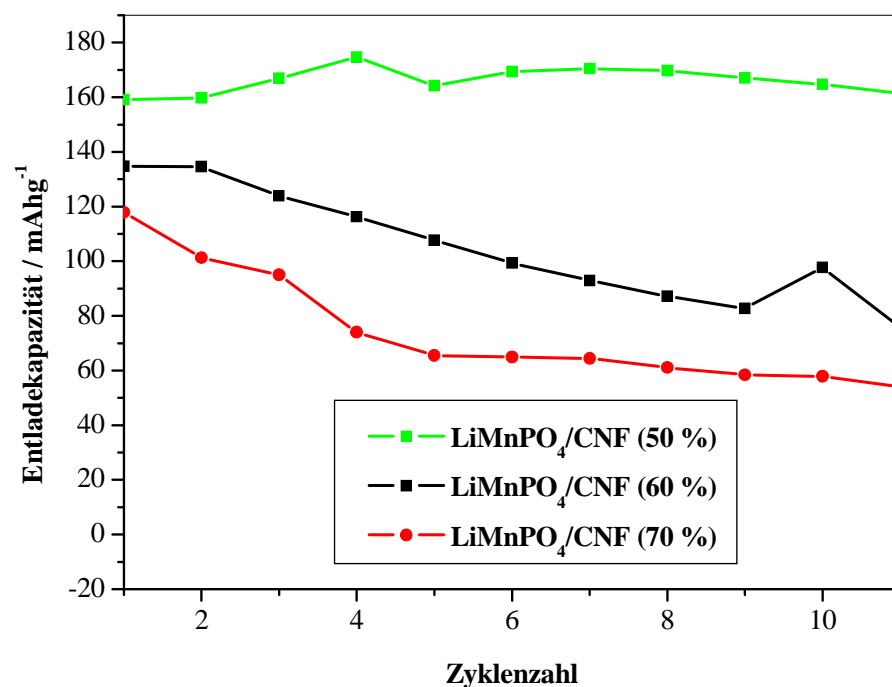


Abbildung 6.27: Verlauf der Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl für die Probe $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50, 60 und 70 %) bei einer C/20-Rate.

Im Gegensatz zum $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Komposit liefert die Sol-Gel-Standardpräparation mit einem Kohlenstoff-Anteil von 60 % eine maximale Entlade-Kapazität von nur 136 mAhg^{-1} . Ein Vergleich des ersten Ladezyklus für verschiedene Kohlenstoff-Anteile bei einer C/20-Rate ergibt, dass die geringste Entladekapazität mit 117 mAhg^{-1} bei der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (70 %)-Probe zu erkennen ist. Eine weitere Erhöhung des Kohlenstoff-Anteils führt deutlich zur deutlichen Abnahme der Entladekapazität. Dies könnte daran liegen, dass der Anteil des für den untersuchten Spannungsbereich elektrochemisch inaktiven Kohlenstoffs ansteigt und somit die kinetische Hemmung nicht weiter reduziert werden kann. S. Oh *et al.* untersuchten das elektrochemische Verhalten von LiMnPO_4/C (10, 20, 30 und 40 %) und beschrieben, dass LiMnPO_4/C (30 %) mit 158 mAhg^{-1} die höchste erreichte Entladekapazität besitzt [48]. Sie berichteten, dass eine gute Verteilung von Kohlenstoff-Partikel sowohl die Leistungsfähigkeit als auch die Speichereffizienz von Li-Ionen verbessert.

6.3.3. Zusammenfassung

Im diesem Kapitel wird der Einfluss der Kohlenstoff-Nanofaser auf die strukturelle Morphologie und die elektrochemische Performance untersucht. Die in diesem Kapitel gewonnenen Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst:

- Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Kompositprobe eine bessere Morphologie als die der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (30 %)-Probe aufweist. Die Partikelgröße liegt im Bereich von 20-200 nm.
- Untersuchung durch Zyklovoltammetrie zeigen, dass die Strom-Maxima und –Minima bei ca. 4,37 und 3,8 V liegen. Es resultiert eine hohe Polarisierung.
- Die Ergebnisse der galvanostatischen Untersuchungen von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Kompositen zeigen, dass die $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite im Vergleich zu den untersuchten $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Materialien eine höhere Batterieperformance aufweisen. Somit kann festgestellt werden, dass die Kohlenstoff-Nanofaser eine Schlüsselrolle spielt, um LiMnPO_4/C -Komposite herzustellen.
- Die Ergebnisse der Variation des CNF-Anteils zeigen, dass $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %) die optimale Kapazität aufweist. Im Vergleich dazu weisen andere Kompositen $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (30, 60, 70 %) niedrigere Kapazitäten auf.

Tabelle 6.15: Entladekapazität der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite bei C/20.

Kompositmaterialien	Entladekapazität / mAhg^{-1}
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)	160
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (60 %)	136
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (70 %)	117

- Die galvanostatischen Ergebnisse der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Probe bei verschiedenen C-Raten sind in Tabelle 6.16 zusammengefasst.

Tabelle 6.16: Die spezifische Entladekapazität des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposits bei verschiedenen C-Raten.

C-Rate	Entladekapazität / mAhg^{-1}
C/20	160
C/10	127
C/5	105

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Sol-Gel-Methode die Möglichkeit, Komposit-Kathodenmaterialien mit einer hohen Batterieperformance herzustellen, eröffnet. Aufgrund der vorgefundenen hohen Batterieperformance von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Kompositen eignen sich besonders CNFs für den Einsatz als Trägermaterial.

6.4. Untersuchung der LiMPO_4 -Olivine (M = Fe, Co und Ni)

Im folgenden Abschnitt werden die mittels Sol-Gel-Methode hergestellten LiMPO_4 -Olivine (M = Fe, Co und Ni) untersucht. Zunächst wurden die kristallinen Bestandteile der zu untersuchenden Olivin-Proben mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Die strukturellen Eigenschaften und die Morphologie wurden durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Weitere Untersuchungen wurden mit Hilfe thermischer Analyse, IR-, und Raman-Spektroskopie und XPS durchgeführt.

6.4.1. STA-Analyse

In diesem Kapitel wird die STA-Analyse der Proben LiNiPO_4 von RT bis $850\text{ }^\circ\text{C}$ unter Luft-Atmosphäre mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} beschrieben und die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 6.28 dargestellt.

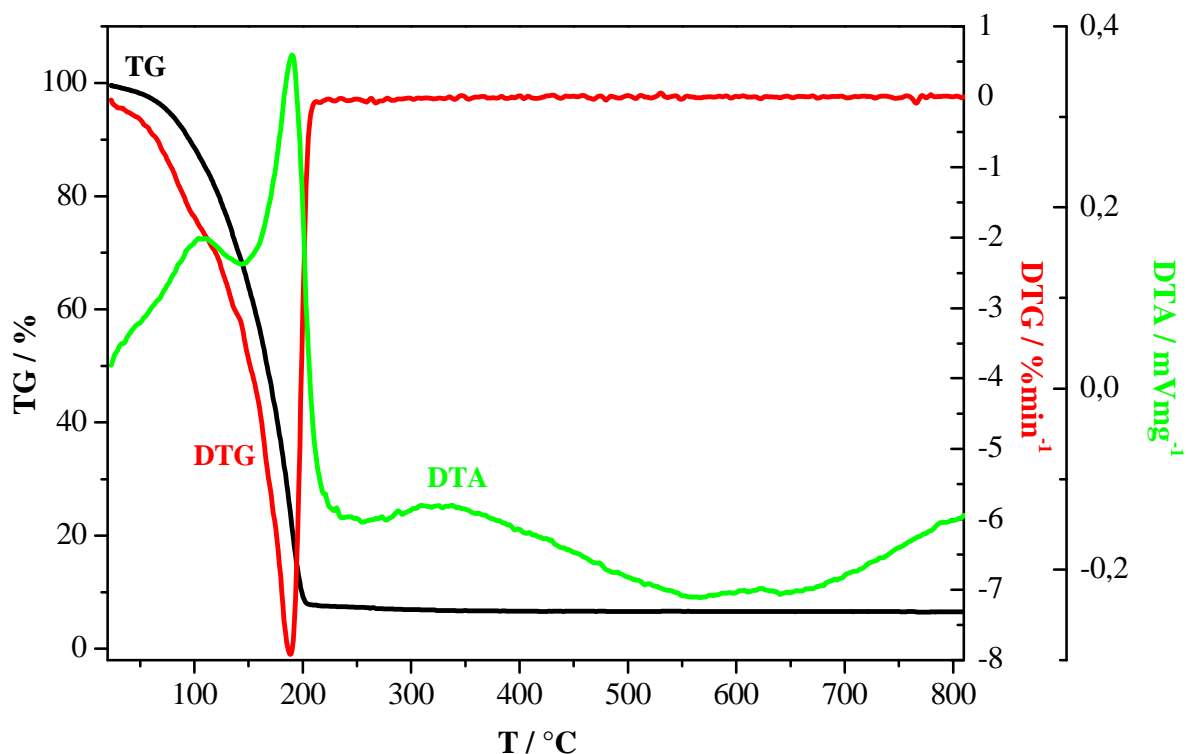


Abbildung 6.28: STA-Analyse von der Probe LiNiPO₄ beim Erhitzen der Probe von RT auf 850 °C mit einer Heizrate von 5 Kmin⁻¹.

Die TG-Kurve zeigt einen großen Massenverlust bei niedrigen Temperaturen. Bis zu einer Temperatur von 210 °C beträgt der Masseabnahme 92 %. Bei der DTG-Kurve kann ein Minimum bei 187 °C beobachtet werden. Bei der DTA-Kurve können zwei endotherme Peaks bei 104 und 190 °C beobachtet werden. Diese Massenänderung ist auf die Entfernung von Wasser sowie die Zersetzung von Acetat und Ethylenglykol in dem Precursor zurückzuführen. Im Bereich zwischen 210 °C und 700 °C tritt ein weiterer Massenverlust auf. Im Kurvenverlauf der DTA ist ein endothermer Peak bei 325 °C erkennbar, der der Bildung von amorphem Kohlenstoff entspricht. Bei 625 °C erfolgt eine Phasenumwandlung von Lithium-Nickel-Phosphat in die orthorhombische Struktur. Im Bereich von 625-800 °C bleibt die Probe thermisch stabil. Daher wurde eine Tempertemperatur von 700 °C für LiNiPO₄ in dieser Arbeit ausgewählt.

6.4.2. Strukturanalyse

Die synthetisierten Ni-basierenden Olivine zeigen ein typisches Reflexmuster (siehe Abbildung 6.29). Im Röntgendiffraktogramm ist die Intensität der Beugungsreflexe in Abhängigkeit des Beugungswinkels der gemessenen Lithium-Nickel-Phosphate abgebildet. Diese Probe wurde unter Luft / Stickstoff bei 700 und

800 °C getempert, um den Effekt der Temper-Atmosphäre / Tempertemperatur auf die Reinheit / Kristallinität zu untersuchen.

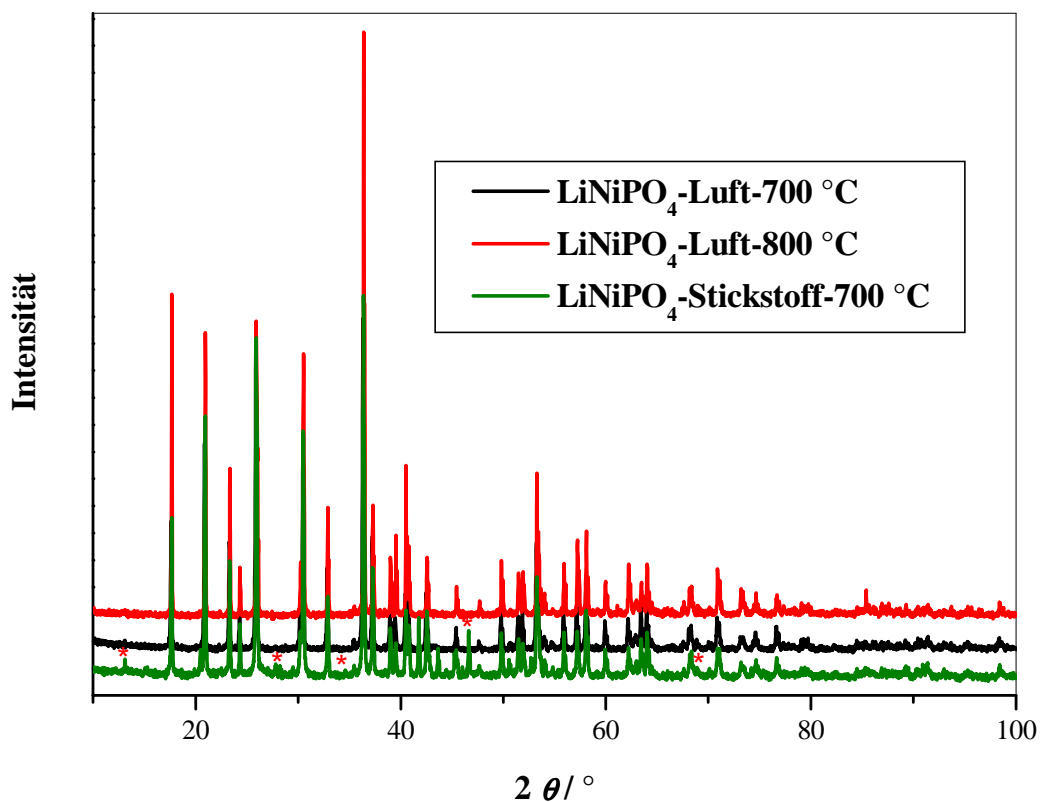


Abbildung 6.29: Röntgendiffraktogramme der unter Luft und Stickstoff getemperten LiNiPO₄-Probe.

Bei der unter synthetisierter Luft getemperten Probe wird die phasenreine Phase von LiNiPO₄ beobachtet. Dabei werden keine zusätzlichen Reflexe erkennbar, was somit Fremdphasen und Verunreinigungen ausschließt. Dagegen treten beim Tempern unter Stickstoff-Atmosphäre Nebenphasen von Nickel Phosphide (Ni₃P) und Lithium Phosphat (Li₄P₂O₇) auf. Diese sind mit den roten Sternen in Abbildung 6.29 markiert. Durch Änderung der Tempertemperatur wird die Kristallinität der Probe beeinflusst. Die Beugungsreflexe mit hoher Intensität werden bei einer Tempertemperatur von 800 °C beobachtet. C. Lit *et al.* berichteten, dass die Kristallinität für Lithium-Mangan-Phosphat mit steigender Tempertemperatur zunimmt [93]. Koleva *et al.* synthetisierten Lithium-Nickel-Phosphat mit Hilfe der Gefriertrocknungsmethode und bekamen phasenreines LiNiPO₄ bei einer Tempertemperatur von 700 °C. Sie berichteten, dass Verunreinigungen von Nickeloxid, Li₄P₂O₇, Na₂CrO₄ bei Tempertemperaturen von 400 und 500 °C entstanden [124]. C. M. Julien *et al.* synthetisierten Lithium-Nickel-Phosphat mit Hilfe einer Festkörperreaktion. Danach wurde die Probe unter Luft bei 800 °C getempert [69]. Im Vergleich zu Lithium-Mangan-Phosphat entsteht Lithium-Nickel-Phosphat beim Tempern unter Luft-Atmosphäre [69, 101, 125].

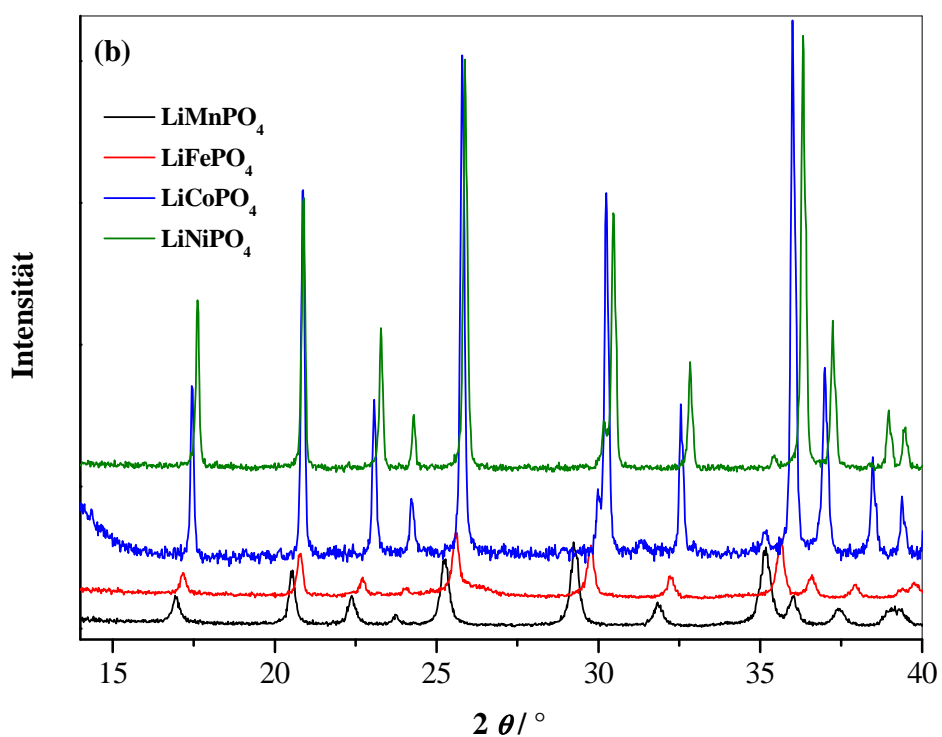
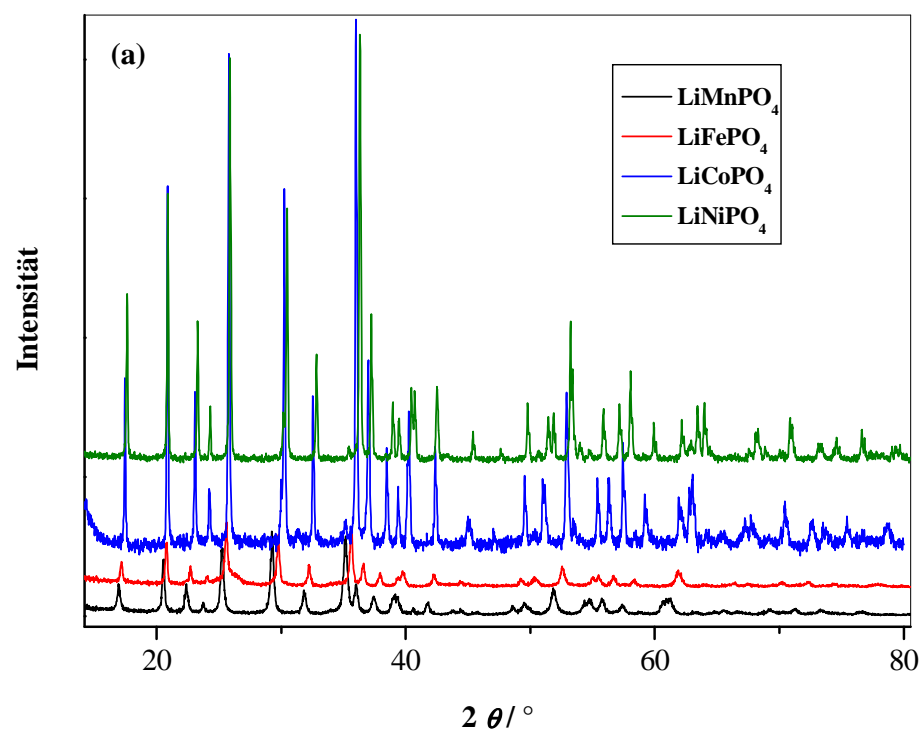


Abbildung 6.30: Röntgendiffraktogramme der synthetisierten LiMPO₄-Olivine (M = Mn, Fe, Co und Ni): (a) Gesamtkurve und (b) Vergrößerung des Röntgendiffraktogramms im 2θ Bereich von 14-40 °.

Die Röntgendiffraktogramme der durch die Sol-Gel-Methode hergestellten LiMPO_4 -Olivine ($M = \text{Mn, Fe, Co}$ und Ni) sind in Abbildung 6.30 dargestellt. Alle Reflexe können der orthorhombischen Olivinstruktur mit der Raumgruppe $Pnma$ zugeordnet werden. Weiterhin weisen die scharfen Reflexe mit hohen Intensitäten auf kristalline Proben hin. Die Positionen dieser Reflexe sind charakteristisch für die Olivin-Verbindungen. Die 2θ -Werte der charakteristischen Reflexe sind in Tabelle 6.17 zusammengefasst.

Tabelle 6.17: Die 2θ -Werte der charakteristischen Reflexe von LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$ und Ni).

Materialien	$2\theta / ^\circ$			
LiMnPO_4	20,56	25,24	29,24	35,18
LiFePO_4	20,82	25,64	29,78	35,62
LiCoPO_4	20,88	25,8	30,24	35,98
LiNiPO_4	20,92	25,91	30,48	36,4

Anhand der Tabelle 6.17 ist zu entnehmen, dass die 2θ -Werte in der Reihe der Olivine $\text{LiMnPO}_4 < \text{LiFePO}_4 < \text{LiCoPO}_4 < \text{LiNiPO}_4$ zunehmen. Dies kann auch als Verschiebung der Reflexe in Abbildung 6.30 beobachtet werden. Dieses Verhalten stimmt mit dem Literaturergebnis überein [57]. A. Murugan *et al.* bestimmten die Gitterkonstanten mit Hilfe der CELREF-Software. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und des Zellvolumens für die unterschiedlichen Olivin-Strukturen lieferte eine Abnahme der Werte von $\text{LiMnPO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{LiCoPO}_4 \rightarrow \text{LiNiPO}_4$. Die Abnahme der Gitterparameter und des Zellvolumens sowie die Verschiebung der Reflexe können auf die Abnahme des Ionenradius zurückgeführt werden ($r(\text{Mn}^{2+}) > r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{Co}^{2+}) > r(\text{Ni}^{2+})$). Bei größeren Ionen wachsen die Zellvolumen und Gitterkonstanten linear an. B. Jin *et al.* berichteten von einer Festkörpersynthese für LiCoPO_4 , bei welcher eine phasenreine Olivinstruktur beobachtet werden kann [126]. Eine Veröffentlichung von Y. Zhao *et al.* beschreibt hydrothermale Syntheseveruche zu LiCoPO_4 , welche ebenfalls bezüglich der Synthese phasenreiner Produkte weitgehend erfolgreich verliefen [127]. Verunreinigungen wie $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurden bei hoher Temperatur ($> 730^\circ\text{C}$) und langer Temperzeit (> 12 Stunden) in den Röntgendiffraktogrammen gefunden [64]. K. Dokko synthetisierten LiFePO_4 mit Hilfe einer Hydrothermalsynthese, dabei wurde die pH-Wert- und Konzentrationsabhängigkeit der Fremdphasenbildung untersucht [128]. Bei niedrigeren bzw. höheren pH-Werten wurden Fremdphasen von $\text{Fe}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ beobachtet. Außerdem treten Li_3PO_4 bzw. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ in Abhängigkeit der Lithium-Konzentration auf. Eine phasenreine LiFePO_4 -Olivinstruktur wurde bei pH 7,4 und einer Lithium-Konzentration von 1 mol L^{-1} erhalten. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen in der Literatur hat die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Sol-Gel-Methode den Vorteil, dass die Synthese grundsätzlich von der Konzentration der Precursoren abhängig ist und somit keine pH-Einstellung benötigt wurde. Außerdem sind keine Nebenphasen bei dieser Methode erkennbar.

Die Strukturen der Olivine LiMPO_4 ($M = \text{Ni}$ und Co) wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die REM-Aufnahmen der Olivine sind in Abbildung 6.31 dargestellt.

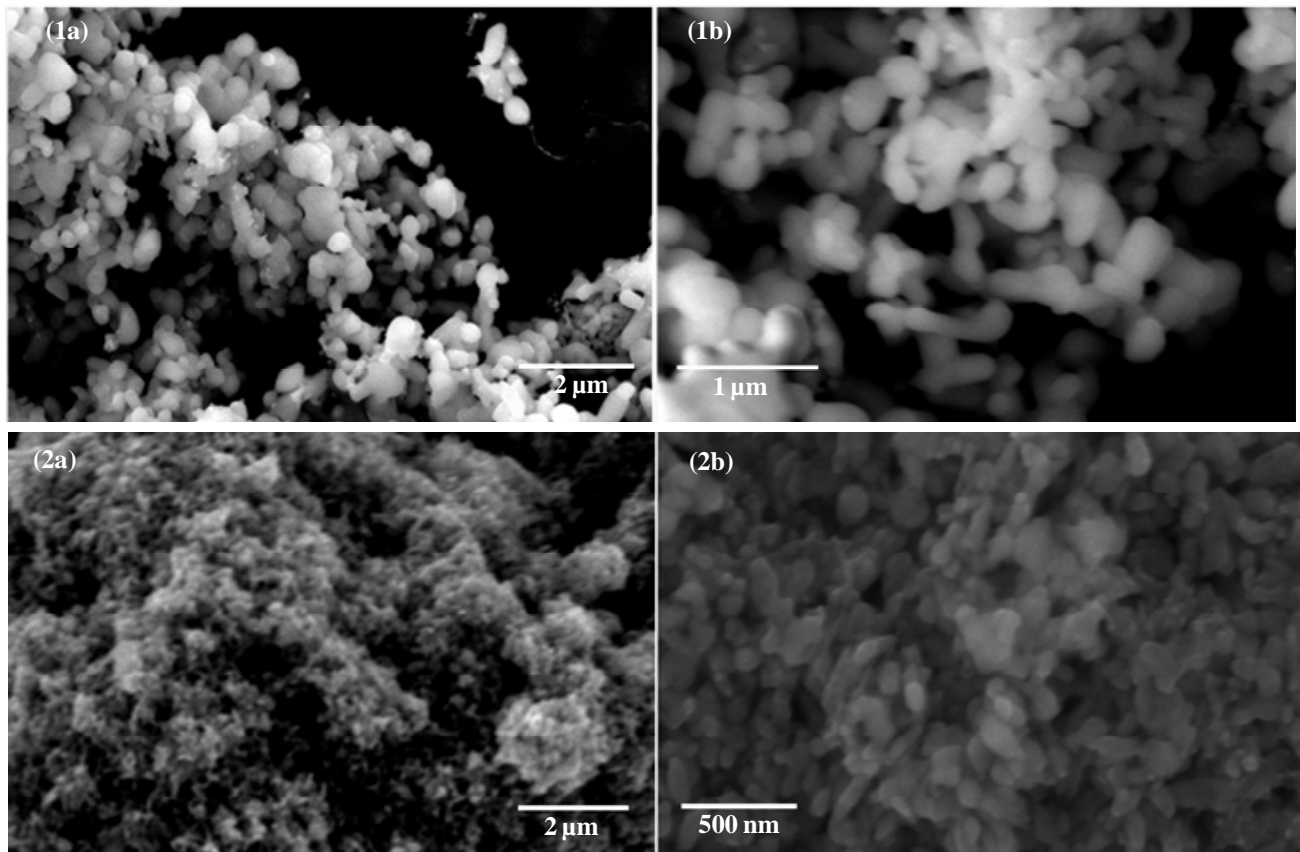


Abbildung 6.31: REM-Aufnahmen von: (1) Lithium-Cobalt-Phosphat und (2) Lithium-Nickel-Phosphat.

Anhand der REM-Aufnahmen kann festgestellt werden, dass die Morphologie der Olivine sehr stark von den Übergangsmetallen (Ni und Co) abhängig ist. Im Vergleich mit der LiNiPO_4 -Probe zeigt die LiCoPO_4 -Probe weniger Agglomerate. Die Partikel bei der LiCoPO_4 -Probe sind kugelförmig und gleichmäßig verteilt. Die Partikelgröße liegt bei ca. 200-400 nm. B. Jin *et al.* analysierten die Struktur von Lithium-Cobalt-Phosphat mittels REM und bestimmten die Korngrößen zwischen 0,5 und 5 μm [126]. In der Arbeit von R. Vasanthi *et al.* wurde die LiCoPO_4 -Probe mittels eines Sol-Gel-Prozesses hergestellt. Die Partikelgröße liegt in Nanometerbereich [129].

Bei Lithium-Nickel-Phosphat sind deutlich unregelmäßig geformte Agglomerate erkennbar. Die REM-Aufnahmen sind hoch genug aufgelöst, damit eine Unterstruktur nachweisbar ist. Für LiNiPO_4 zeigen die Partikel unterschiedliche Gestalt mit Kristallgrößen von 50 bis 100 nm. Die REM-Untersuchung von R. Ruffo *et al.* zeigte ebenfalls Polykristalle von Lithium-Nickel-Phosphat, wobei die Agglomerate deutlich erkennbar sind und aus μm -Partikel bestehen [130].

Die Sol-Gel-Methode zeigt den Vorteil gegenüber anderer Synthesemethoden, dass die Größe der Partikel einfacher kontrolliert werden kann. Daher wurde die Sol-Gel-Methode im Laufe dieser Arbeit verwendet, um die Nanometer-Olivine bzw. Nanometer-Komposite herzustellen.

Neben der Rasterelektronenmikroskopie stellt die IR-Spektroskopie eine weitere Methode dar, um die chemische Struktur der hergestellten Olivine zu untersuchen. Die FT-IR-Spektren von LiFePO_4 und LiNiPO_4

wurden in einem Wellenzahlbereich von 400-2500 cm^{-1} aufgenommen und in Abbildung 6.32 dargestellt. Generell weisen die beiden Spektren einen ähnlichen Kurvenverlauf auf.

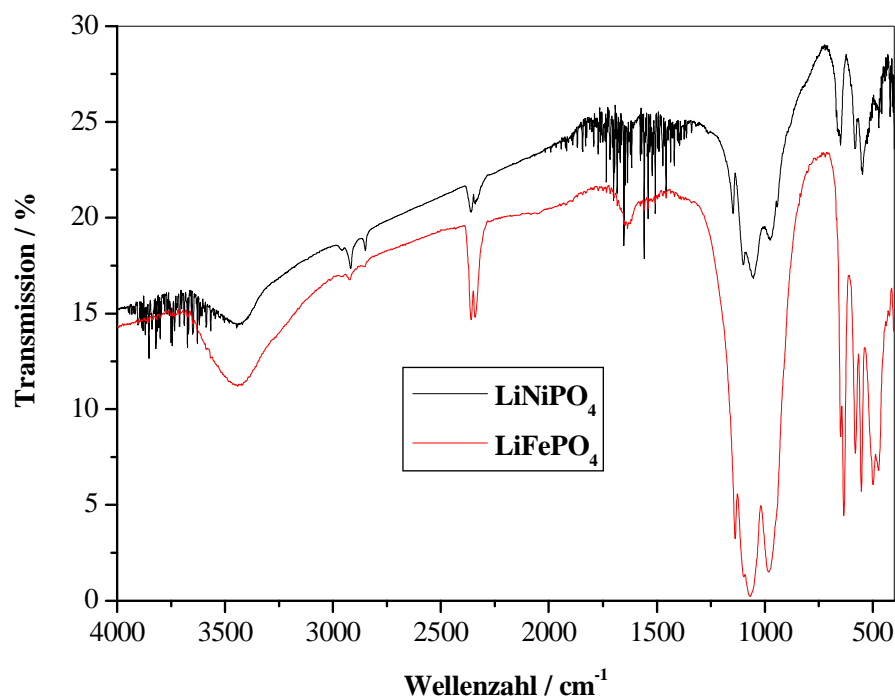


Abbildung 6.32: Infrarot-Spektroskopie von Lithium-Eisen-Phosphat und Lithium-Nickel-Phosphat.

Das Spektrum von Lithium-Nickel-Phosphat zeigt ein schwaches Signal mit zwei Maxima bei ca. 408 und 548 cm^{-1} , die der Biegeschwingung der O-Ni-O-Gruppe und der asymmetrischen Streckschwingung der Ni-O-Bindung zugeordnet werden können [131]. Die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der Phosphatgruppe wurde bei 970 und 1052 cm^{-1} detektiert [132]. Aus der symmetrischen und asymmetrischen Biegeschwingung der Phosphatgruppe resultieren die Banden bei 470 und 546 cm^{-1} [133]. Weiterhin gibt es im IR-Spektrum eine Bandenstruktur im Bereich von 1370-1820 cm^{-1} , welche sich H_2O -Gruppen zuordnen lässt. Außerdem entspricht die Bande bei 2300 cm^{-1} der asymmetrischen Streckschwingung von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre.

Im Vergleich mit Lithium-Nickel-Phosphat zeigt das Spektrum von LiFePO_4 eine kleine Verschiebung der Banden. Im IR-Spektrum von LiFePO_4 können ein Singulett bei 977 cm^{-1} und ein Triplett im Bereich von 1056-1097 cm^{-1} beobachtet werden, die der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung von Phosphatgruppen entsprechen. Zwei Banden im Bereich von 472-500 cm^{-1} und von 579-648 cm^{-1} werden der symmetrischen und asymmetrischen Biegeschwingung der Phosphat-Gruppe zugeordnet. Die Zuordnung der Wellenzahlen für die Phosphat-Gruppe stimmt mit dem Literaturergebnis überein [134]. Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie wird Lithium-Nickel-Phosphat untersucht. Das Raman-Spektrum dieses Materials wird in Abbildung 6.33 dargestellt.

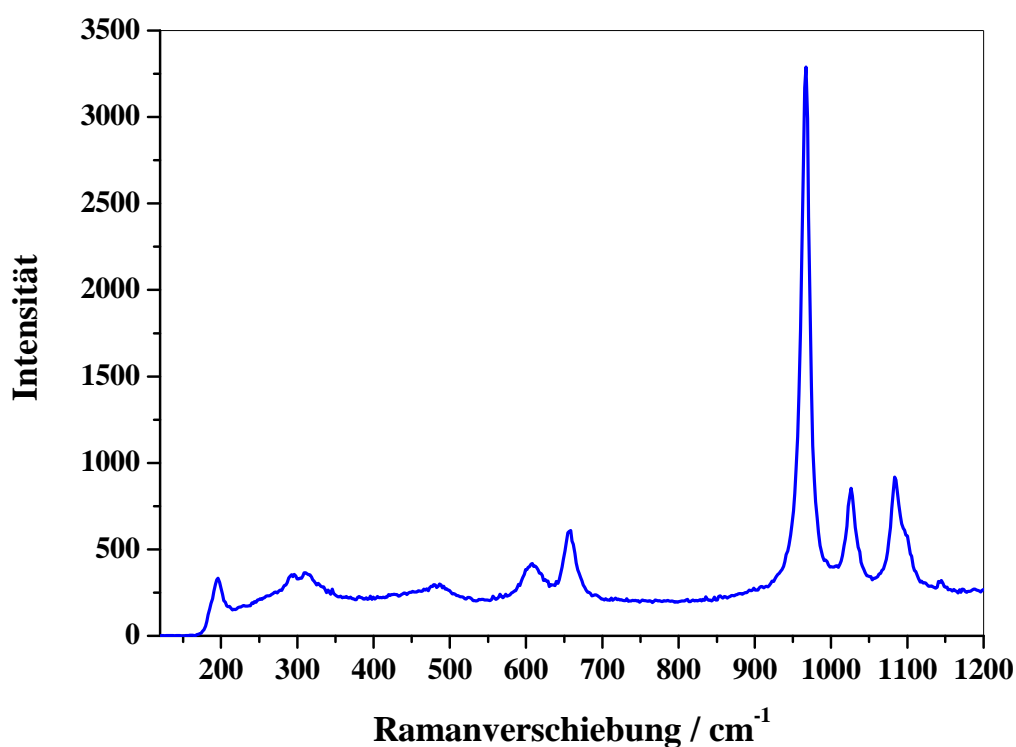


Abbildung 6.33: Raman-Spektrum von Lithium-Nickel-Phosphat.

In einem Wellenzahlbereich von $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ zeigen die Raman-Banden die Streckschwingung der Phosphat-Gruppe. Eine Auflistung der Raman-Banden wird in Tabelle 6.18 zusammengefasst.

Tabelle 6.18: Zuordnung der Raman-Banden von Lithium-Nickel-Phosphat.

Gruppe	Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingungen
PO_4^{3-}	926-997 (ν_1)	Symmetrische Streckschwingung
	1004-1051 (ν_3)	Asymmetrische Streckschwingung
	445-500 (ν_2)	Symmetrische Biegeschwingung
	560-640 (ν_4)	Asymmetrische Biegeschwingung
NiO_6	655	Streckschwingung

Wie dem Spektrum zu entnehmen ist, entsprechen ν_1 und ν_3 der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Phosphat-Bindung. Grundsätzlich zeigen ν_2 und ν_4 die symmetrischen und asymmetrischen Biegeschwingungen der Phosphat-Gruppe [135]. Weiterhin gibt es eine Bande im Bereich von 655 cm^{-1} , welche sich der Streckschwingung der NiO_6 -Oktaeder zuordnen lässt [136].

Als eine geeignete Methode zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften der synthetisierten Olivine wird die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. In Abbildung 6.34 sind die Details-Spektren von Lithium, Nickel, Phosphor und Sauerstoff der LiNiPO₄-Probe dargestellt.

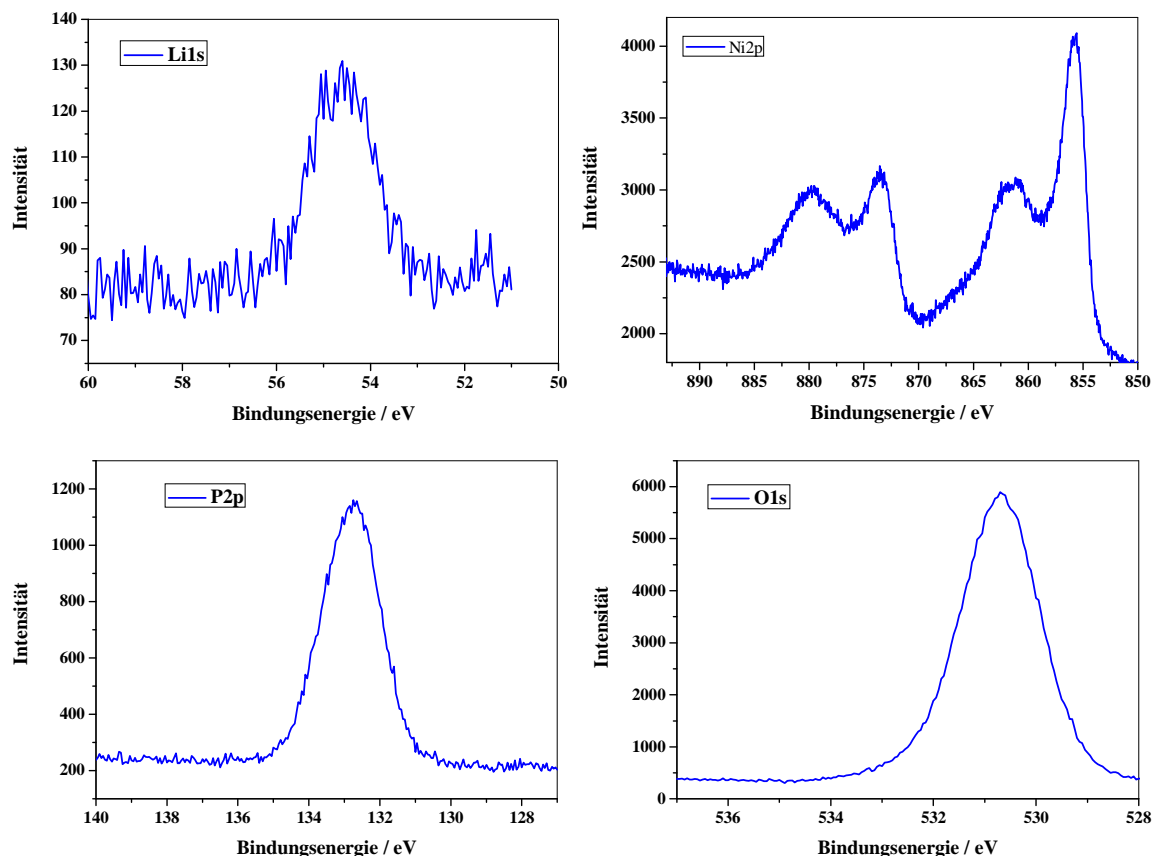


Abbildung 6.34: XPS-Detailspektren des Lithium-Nickel-Phosphat-Materials.

Der Peak für Lithium liegt bei 55,6 eV. Durch den Kontakt mit Luft bilden sich Lithium-Oxid, Lithium-Hydroxid und Lithium-Carbonat an der Oberfläche des Materials [108, 110, 137]. Die Ni2p_{3/2} und Ni2p_{1/2}-Hauptemissionen können bei 855,5 und 873,6 eV beobachtet werden. Der Energieabstand von dem Hauptpeak Ni2p_{3/2} und seinem Satellit beträgt 5,7 eV und wird mit Ni²⁺-Ionen korreliert. Dies stimmt mit der Literatur überein [110, 138].

Die P2p-Emission kann bei 133 eV beobachtet werden [138]. Dies ist charakteristisch für Phosphat-Gruppe. Im Detailsektum des Sauerstoffs tritt ein asymmetrischer Peak im Bereich von 529-535 eV auf, der den Phosphat-, C=O- und C-OH-Gruppen zugeordnet werden kann [110, 117].

6.4.3. Elektrochemische Charakterisierung

In Abbildung 6.35 sowie Abbildung 6.36 sind die Zyklovoltammogramme der LiMPO_4 -Olivine ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ dargestellt. Bei den Lade-Entlade-Zyklierungen wurde LiFAP aufgrund seiner hohen Stabilität als Elektrolyt verwendet.

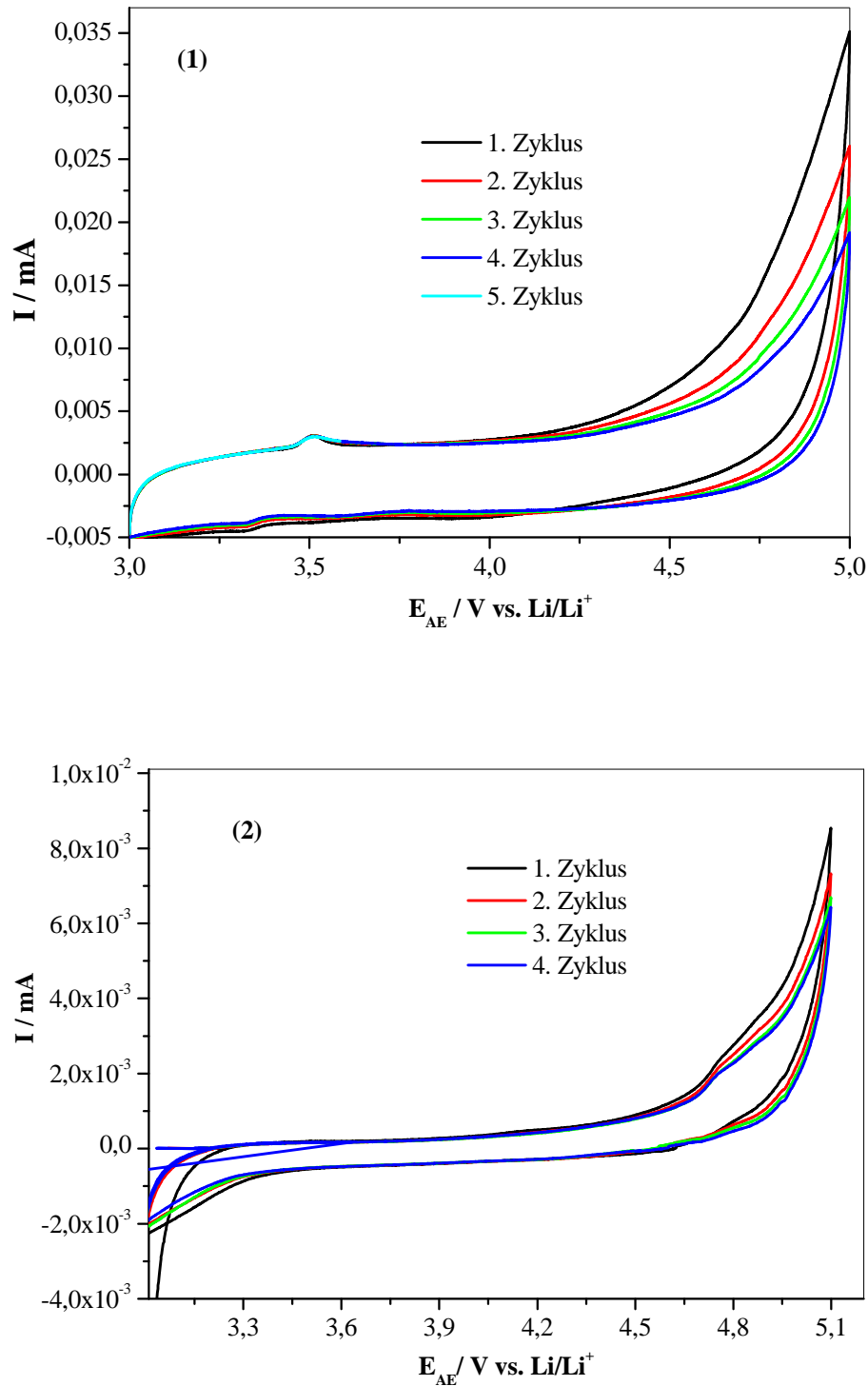
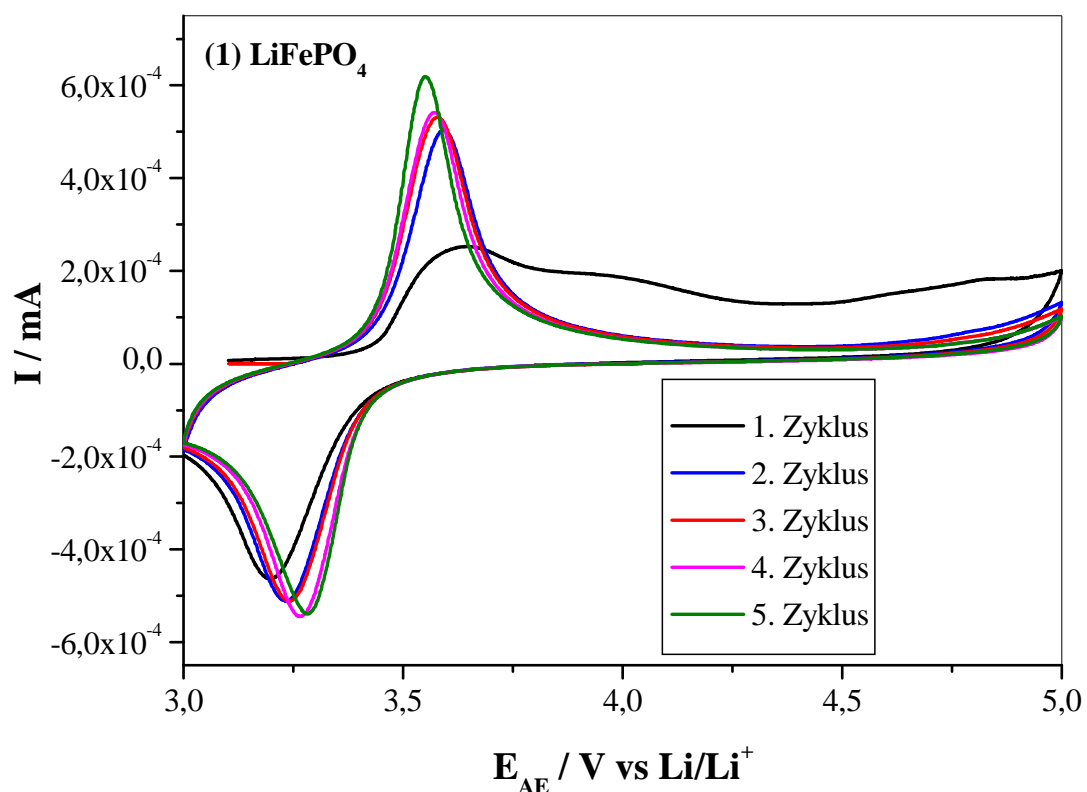


Abbildung 6.35: Zyklovoltammogramme der LiNiPO_4 -Probe in verschiedenen Spannungsbereichen: (1) 3,0-5,0 V und (2) 3,0-5,1 V.

In den I/E-Verläufen können keine Oxidations- und Reduktionspeak beobachtet werden (siehe Abbildung 6.35-1). Die Stromstärke nimmt in einem Spannungsbereich von 3-4,3 V sehr wenig zu. Desweiteren ist ersichtlich, dass der Strom ab 4,3 V sehr stark ansteigt. Beim Erreichen der oberen Spannungsgrenze von 5 V nimmt der Strom bis 4,5 V schnell ab, wobei ebenfalls keine Oxidation von Ni^{2+} als auch keine Reduktion von Ni^{3+} beobachtet werden können. Danach ist eine langsame Abnahme der Stromstärke in einem Spannungsbereich von 4,5-3 V zu finden. Im weiteren Verlauf bis zum fünften Zyklus finden sich keine Oxidations- und Reduktionspeaks. Es bedeutet, dass das $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxpaar im betrachteten Spannungsbereich keine auflösbare elektrochemische Aktivität aufzeigt.

Daher werden weitere CV-Messungen bis 5,1 V durchgeführt, um das Redox-Verhalten von LiNiPO_4 zu untersuchen (siehe Abbildung 6.35-2). In diesem Spannungsbereich können ebenfalls keine eindeutigen Redox-Peaks beobachtet werden. Diese stimmt mit der Literatur überein [139]. Lithium-Nickel-Phosphat gehört zu den Hochvoltmaterialien, so dass erst bei höheren Spannungen Redoxreaktionen zu erwarten sind. Wegen der elektrochemischen Inaktivität des Ni^{2+} in der Phosphorolivin-Struktur, der hohen Rohstoffkosten und der gesundheitsschädlicher Wirkung des Nickels wird ein möglicher Einsatz des LiNiPO_4 als Kathodenmaterial erschwert. Im Vergleich mit Lithium-Nickel-Phosphat zeigen andere LiMPO_4 -Olivine ($\text{M} = \text{Fe}$ und Co) die erwartete elektrochemische Aktivität in einem Spannungsbereich von 3-5 V (siehe Abbildung 6.36).



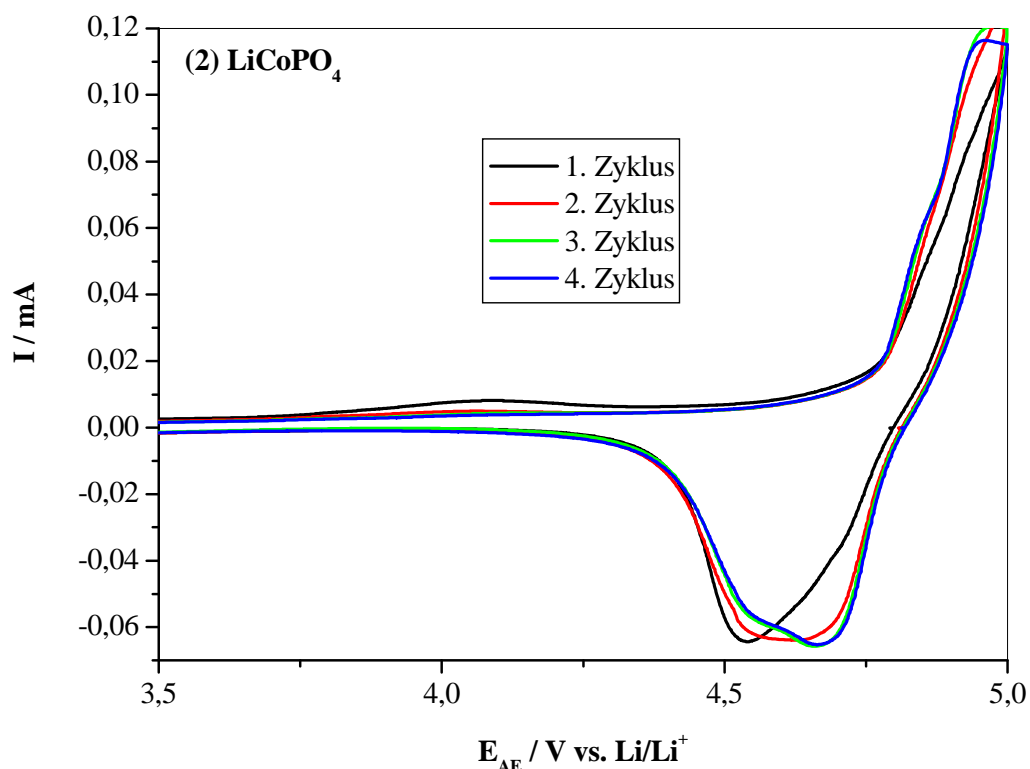


Abbildung 6.36: Zyklovoltammogramme von: (1) Lithium-Eisen-Phosphat und (2) Lithium-Cobalt-Phosphat.

Bei der Lithium-Eisen-Phosphat-Probe liegt das Strommaximum bei ca. 3,6 V (siehe Abbildung 6.36-1). Dies stimmt mit der Lage der Oxidationspeaks überein. Der Reduktionspeak findet sich bei 3,2 V. Die Polarisation, Differenz zwischen zwei sich entsprechenden Extrema, liegt bei ca. 400 mV. Die Lage der Redoxpotentiale stimmt mit den Literaturuntersuchungen überein [44, 140]. Die Kurve zeigt ein stark irreversibles Verhalten während des Zyklisierens. Neben diesen Hauptpeaks sind keine weiteren Nebenpeaks im Spannungsbereich von 3-4,7 V zu beobachten. Ab einer Spannung von 4,7 V steigt die Stromstärke leicht an. Es bedeutet, dass der bei dem Zyklieren verwendete Elektrolyt bei höheren Spannungen ($> 4,7 \text{ V}$) oxidiert wird. Für die Analyse der Reversibilität sind in Abbildung 6.36 die ersten fünf Zyklen abgebildet. Diese Zyklovoltammogramme der jeweiligen Zyklen zeigen eine ähnliche Charakteristik und unterscheiden sich durch eine Erhöhung der Stromstärke sowie eine Verschiebung der Peak-Maxima bzw. Peak-Minima.

Im Vergleich mit LiFePO_4 zeigt die Lithium-Cobalt-Phosphat-Probe eine Redox-Aktivität im höheren Spannungsbereich (siehe Abbildung 6.36-2). Vom ersten und zweiten Zyklus ist kein vollständiger Oxidationspeak zu beobachten, jedoch tritt ein Reduktionspeak bei ca. 4,52 V auf. Ab dem dritten Zyklus verschiebt sich die Lage der Redox-Peaks. Dabei finden sich das Maximum des Oxidationspeaks bei ca. 5 V und das Minimum des Reduktionspeaks bei 4,6 V. Diese Ergebnisse stimmen mit den Literaturergebnissen überein [126, 127]. Die Stromstärke bleibt ab dem dritten Zyklus nahezu konstant. Generell wird eine

Degradation der Stromstärke für höhere Zyklen beobachtet. Dieser Effekt kann auf die Instabilität des flüssigen Elektrolyten über 4,7 V zurückgeführt werden. Bei höherer Spannung bilden sich Zerfallsprodukte, so dass eine nachgelagerte Reaktion mit dem Aktivmaterial zu niedrigeren Stromstärken führen kann. Die Potentiallage der Olivin-Verbindungen hängt offensichtlich stark von dem Übergangsmetall ab. Die Potentiale der Oxidations- und Reduktionspeaks sind in Tabelle 6.19 zusammengefasst.

Die unterschiedlichen Elektronegativitätswerte und die verschiedenen Ionenradien der Übergangsmetall-Ionen sowie Effekte von M-O-M- / M-Li-Wechselwirkungen können zur Verschiebung der Potentiallage der Redoxpeaks führen [10, 141], so dass eine systematische Verschiebung der Redox-Potentials vom Mn zum Ni zu höheren Werten zu erwarten ist. Ein Vergleich des Redox-Verhaltens von LiMnPO_4 und LiFePO_4 zeigt ein von der erwarteten Systematik abweichendes Verhalten. Wegen eines höheren kovalenten Bindungscharakters zwischen Mangan und Sauerstoff erhöht sich das Redoxpotential von Lithium-Mangan-Phosphat.

Tabelle 6.19: Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten LiMPO_4 -Olivine (M = Fe, Mn, Ni und Co) bei den ersten drei Zyklen.

Olivin-Material	1. Zyklus		2. Zyklus		3. Zyklus	
	U_{Ox} / V	$U_{\text{Red}} / \text{V}$	U_{ox} / V	U_{Ox} / V	$U_{\text{Red}} / \text{V}$	$U_{\text{Red}} / \text{V}$
LiFePO_4	3,65	3,19	3,59	3,27	3,58	3,23
LiMnPO_4	4,32	3,80	4,33	3,79	4,35	4,36
LiCoPO_4	> 5 V	3,79	> 5 V	4,95	4,65	4,62
LiNiPO_4	Keine elektrochemische Aktivität im untersuchten Spannungsbereich					

Eine zunehmende Potentialverschiebung zu höheren Potentialwerten wird in der Reihenfolge $\text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{LiMnPO}_4 \rightarrow \text{LiCoPO}_4 \rightarrow \text{LiNiPO}_4$ beobachtet und stimmt mit den Beobachtungen aus der Literatur überein [101, 142] (siehe Tabelle 6.19).

6.4.4. Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen von LiMPO_4 (M = Fe, Co und Ni) ist es, die morphologischen sowie elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Olivin-Materialien zu analysieren, damit später neue Kathodenmaterialien mit verbesserter Batterieperformance entwickelt werden können. Aus diesem Kapitel resultieren die folgenden Ergebnisse:

- Untersuchungen mit der Röntgendiffraktometrie haben gezeigt, dass alle Reflexe von LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co und Ni) der orthorhombischen Olivin-Struktur mit der Raumgruppe *Pnma* zugeordnet werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Ionengröße (Mn, Fe, Co und Ni) gibt es eine Verschiebung der Reflexe.

- REM-Aufnahmen zeigen, dass die Morphologie der Olivine sehr stark von den Übergangsmetalle (Ni und Co) abhängig ist. Die Partikel der LiCoPO_4 -Probe sind kugelförmig und gleichmäßig verteilt. Weiterhin liegt die Partikelgröße bei ca. 200 - 400 nm. Im Vergleich zum Lithium-Cobalt-Phosphat liegt die Partikelgröße von LiNiPO_4 im Bereich von 50 bis 100 nm.
- Infrarot-Spektroskopie an Lithium-Nickel-Phosphat und Lithium-Eisen-Phosphat geben Hinweise darauf, dass das Spektrum von LiFePO_4 im Vergleich zum Spektrum von LiNiPO_4 eine kleine Verschiebung der Banden aufweist, die auf Variation in der chemischen Bindung hinweist.
- XPS-Untersuchung an Lithium-Nickel-Phosphat zeigte, dass die $\text{Ni}2p_{3/2}$ - und $\text{Ni}2p_{1/2}$ -Hauptemissionen bei 856 und 873,6 eV beobachtet werden können. Der Energieabstand von dem Hauptpeak $\text{Ni}2p_{3/2}$ und seinem Satellit belegt die Anwesenheit von Ni^{2+} -Ionen.
- Untersuchung von LiNiPO_4 anhand der Zyklovoltammetrie zeigen, dass kein Strom-Maximum bzw. -Minimum in einem Spannungsbereich von 3-5,1 V beobachtet werden kann. Es bedeutet, dass LiNiPO_4 im untersuchten Spannungsbereich keine elektrochemische Aktivität aufweist. Dagegen weisen andere Olivine insbesondere LiFePO_4 und LiCoPO_4 Strommaxima und Stromminima auf. Bei LiFePO_4 liegen die Strom-Maximum und -Minimum des ersten Zyklus bei 3,65 und 3,19 V. Bei LiCoPO_4 finden sich das Maximum des Oxidationspeaks bei ca. 5 V und das Minimum des Reduktionspeaks bei 4,6 V.

Diese Untersuchungen an den Olivinen belegen damit, dass sich insbesondere Lithium-Eisen-Phosphat und Lithium-Cobalt-Phosphat als gute Kathodenmaterialien eignen. Die Substitution des Mangans durch andere Übergangsmetalle ($M = \text{Fe}$ und Co) hat einen großen Einfluss auf die Morphologie und somit auf die elektrochemische Performance der Li-Ionen-Batterien und wird in den nächsten Kapiteln erläutert.

6.5. Einfluss der Substitution durch Cobalt

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Substitutionen des Mangans durch andere Übergangsmetalle (Fe , Co und Ni) und die Beschichtung der verschiedenen Kohlenstoffsystemen (CNT oder CNF) mit aktiven Materialien durchgeführt, um die kinetischen Eigenschaften bzw. Elektronen- und Ionenleitfähigkeit von LiMnPO_4 zu verbessern. Im Folgenden ist die Untersuchung der Reihen der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$ -Komposite aufgeführt. Zur strukturellen Untersuchung kommen die STA-, XRD-Analyse, REM, IR-, Raman-Spektroskopie und XPS zum Einsatz. Anschließend werden die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung vorgestellt und erläutert.

6.5.1. Strukturanalyse der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite

Abbildung 6.37 zeigt die Röntgendiffraktogramme der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite ($x = 0; 0,2; 0,4$). Als Referenzen dienen Röntgendiffraktogramme von Lithium-Mangan-Phosphat und Lithium-Cobalt-Phosphat.

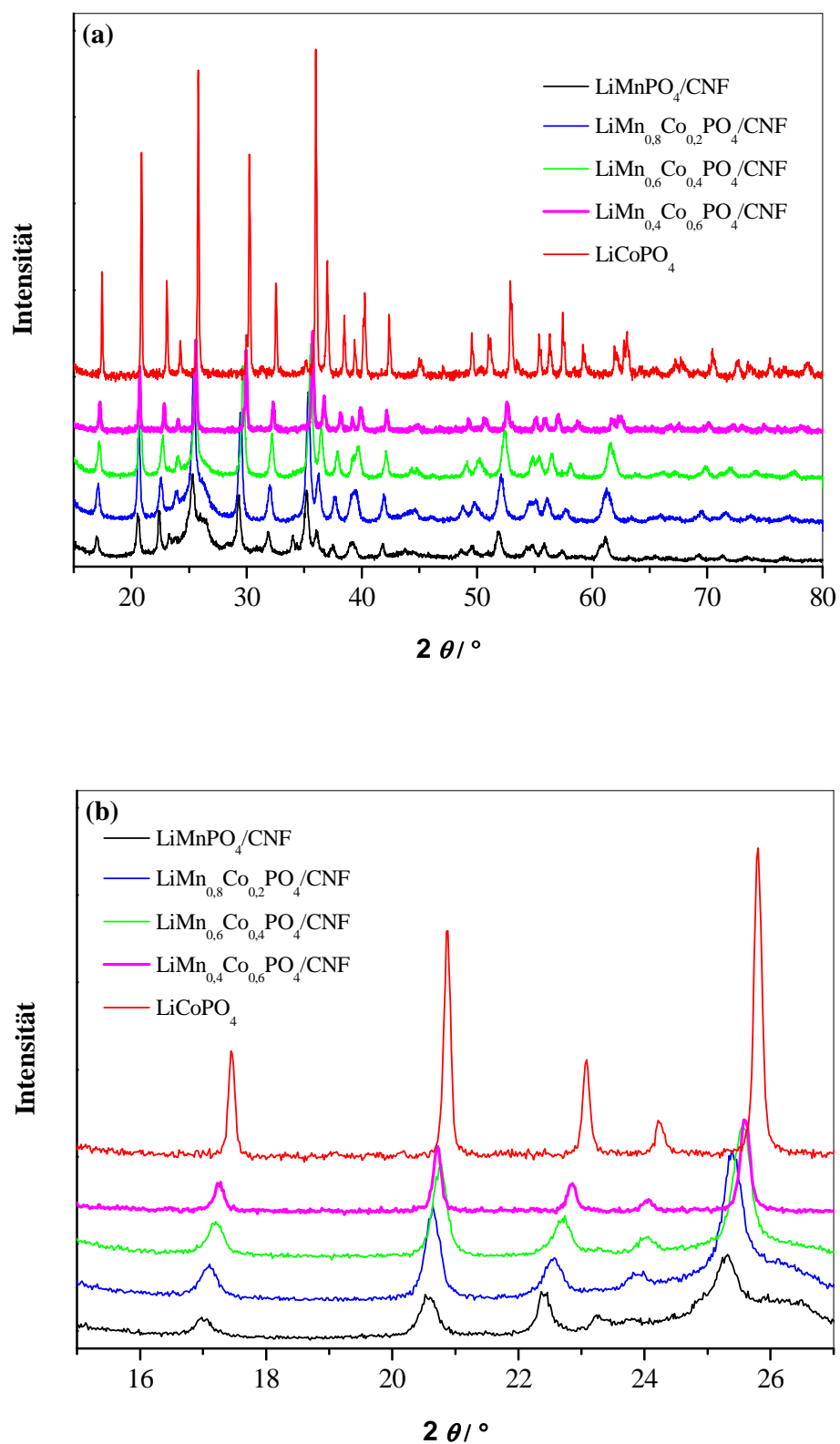


Abbildung 6.37: Röntgendiffraktogramme von LiMnPO₄/CNF, LiMn_{0.8}Co_{0.2}PO₄/CNF, LiMn_{0.6}Co_{0.4}PO₄/CNF, LiMn_{0.4}Co_{0.6}PO₄/CNF und LiCoPO₄: (a) Gesamtkurve und (b) Vergrößerung des Röntgendiffraktogramms im 2θ Bereich von 15 - 27 °.

Die Reflexe von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ zeigen ein typisches Reflexmuster. Ein Vergleich mit dem Röntgendiffraktogramm der LiCoPO_4 -Probe zeigt, dass alle Reflexe der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden können. Alle Proben sind sehr phasenrein, dabei kann keine Nebenphase beobachtet werden. Im Vergleich zu der reinen Lithium-Cobalt-Phosphat-Probe zeigen die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite breite Reflexe bei $2\theta = 25,4$ und $43,6^\circ$, welche auf den Beitrag der Kohlenstoff-Nanofaser zurückgeführt werden können (vgl. Abbildung 11.2).

Eine Substitution des Mn^{2+} durch das Co^{2+} führt zu abnehmenden Gitterkonstanten und somit Zellvolumina, weil Co^{2+} -Ionen kleiner als Mn^{2+} -Ionen sind. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten bzw. Zellvolumina sind Ursachen für Verschiebung der Reflexe in den betrachteten Röntgendiffraktogrammen. Bei heterogenen Systemen aus LiMnPO_4 und LiCoPO_4 tritt eine Überlagerung der Diffraktogramme von den jeweiligen Komponenten auf und es ist keine Reflexverschiebung zu erkennen. Eine Verschiebung der Reflexe mit zunehmendem Mangangehalt zu kleineren 2θ -Werten deutet auf ein homogenes Mischphosphatsystem hin. Diese Reflexverschiebung und Verkleinerung der Zellvolumina wurde auch in der Literatur beobachtet [67, 143, 144].

In Abbildung 6.38 sind die REM-Bilder der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Reihe ($x = 0; 0,2$ und $0,4$) und dem LiCoPO_4 -Material gegenübergestellt.

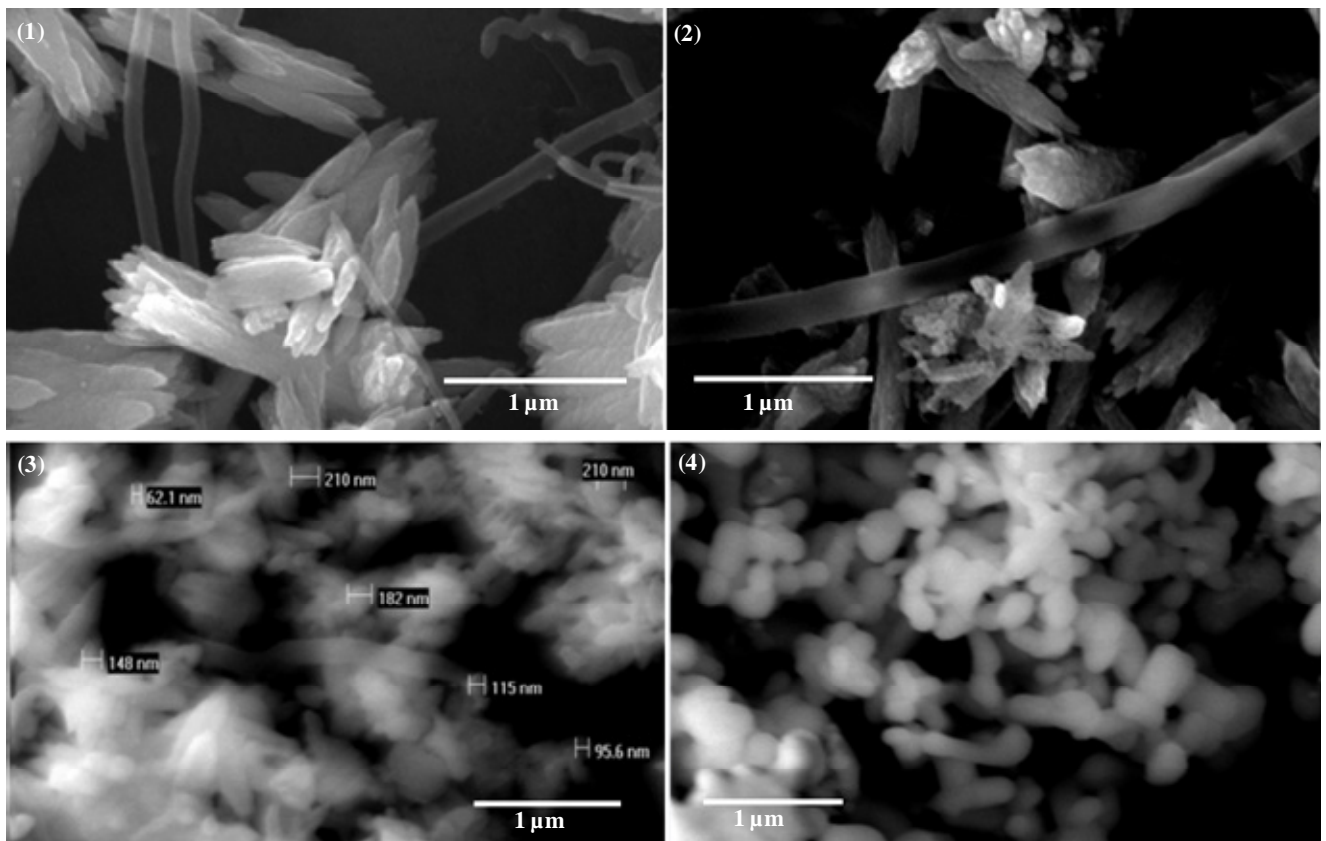


Abbildung 6.38: REM-Aufnahmen von: (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$, (2) $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$, (3) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und (4) LiCoPO_4 .

Anhand der REM-Aufnahmen kann festgestellt werden, dass Partikelmorphologie und Kristallitgröße sehr stark von der Substitution beeinflusst wird. Bei allen Proben sind $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit CNFs bewachsen. Diese Partikelverteilung ist nicht homogen. Für $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ ist eine Anhäufung von plättchenförmigen Partikeln mit einer Länge von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ zu erkennen. Im Vergleich zu $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ zeigen die beiden $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ Materialien weniger Agglomerate. Die manganreichen Proben $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ und $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ weisen eine plättchenförmige Struktur auf. Bei $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ liegt die Partikelgröße bei ca. 700 nm . Für die kobaltreichen Proben sind die Partikel kleiner. Im Durchschnitt beträgt die Partikelgröße von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ ca. $90\text{--}250\text{ nm}$, dabei zeigen sich plättchenförmige und kugelförmige Strukturen. Im Vergleich zu $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ bilden die kugelförmigen Partikel von LiCoPO_4 mehr Agglomerate.

Neben der Rasterelektronenmikroskopie wurde die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt, um weitere Informationen über die Morphologie von den untersuchten Kompositmaterialien zu erhalten. Die TEM-Aufnahmen von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ sind in Abbildung 6.39 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Kohlenstoffstrukturen teilweise mit dem aktiven Material beschichtet wurden. Neben den Fasern mit dem aktiven Material sind auch Fasern ohne Aktivmaterial in der Probe zu finden.

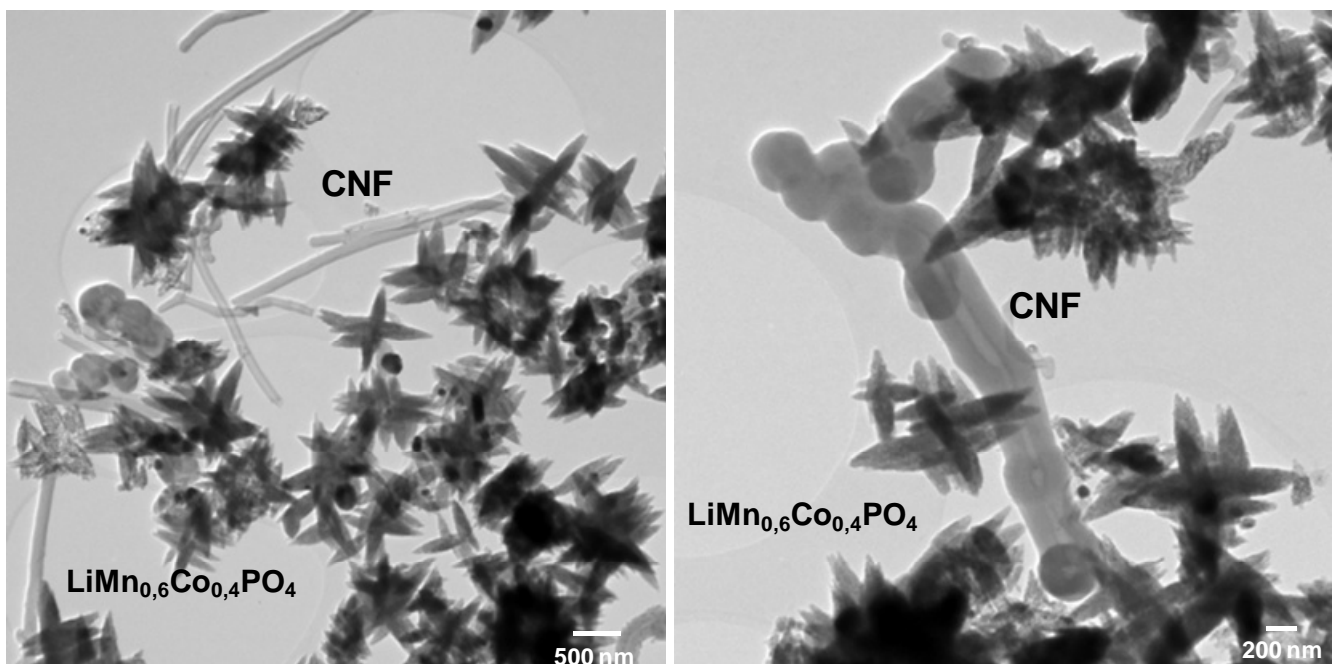
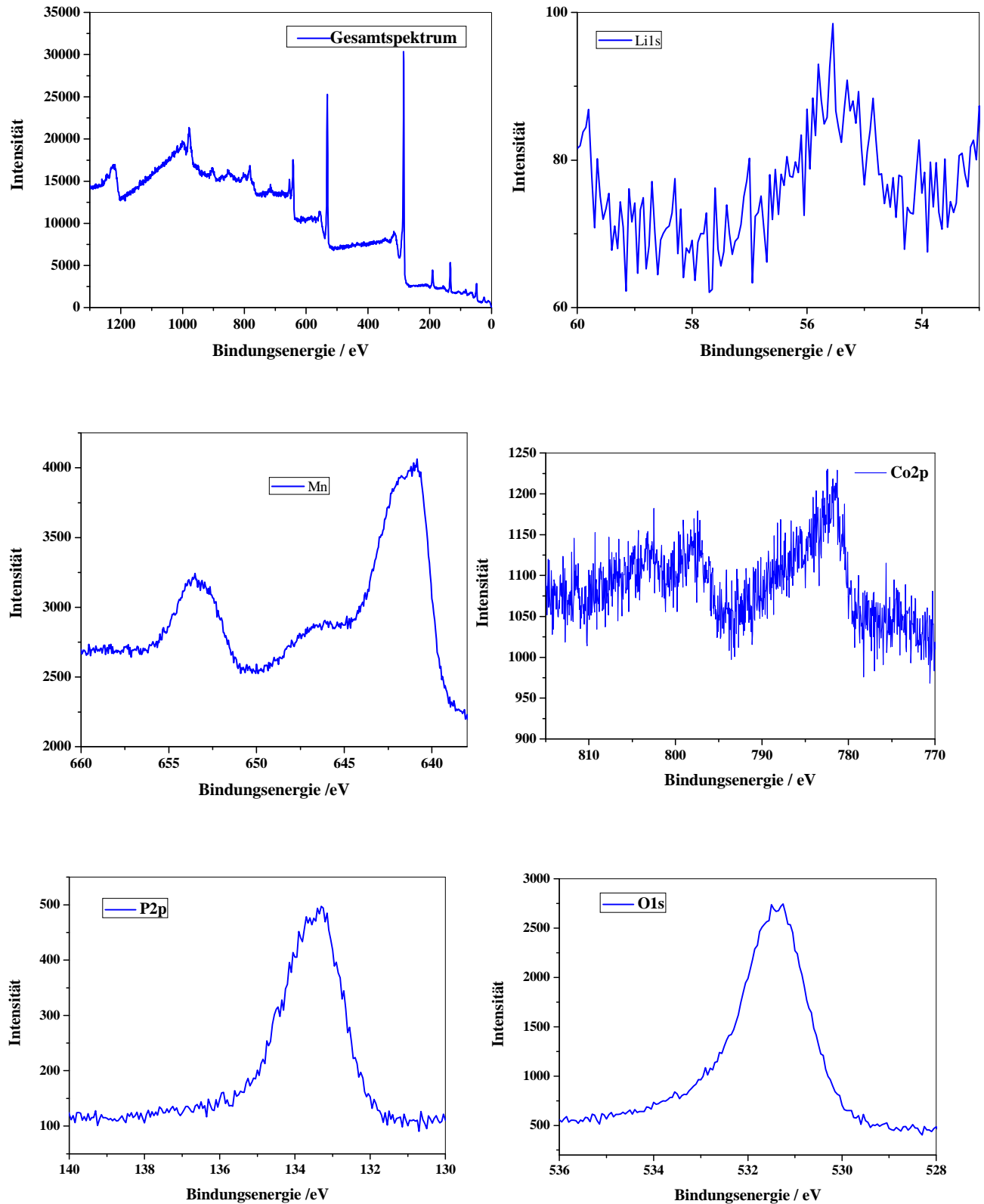


Abbildung 6.39: TEM-Aufnahmen des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposits.

Die Partikel sind plättchenförmig oder kugelförmig. Ihre Verteilung auf den nanoskaligen Kohlenstofffasern ist inhomogen. Die Fasern sind glatt und haben unterschiedliche Durchmesser. Außerdem sind Anhäufungen von plättchenförmigen Partikeln mit der Länge von ca. 500 nm zu erkennen.

Desweiteren wurden zum Teil XPS-Untersuchung durchgeführt. In Abbildung 6.40 werden das Gesamtspektrum und die Detailspektren von Lithium, Mangan, Cobalt, Phosphor, Sauerstoff und Kohlenstoff Nanofaser für die $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositprobe dargestellt.



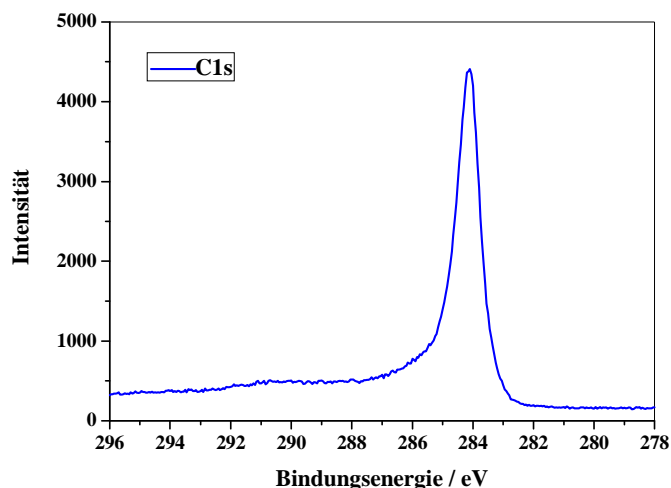


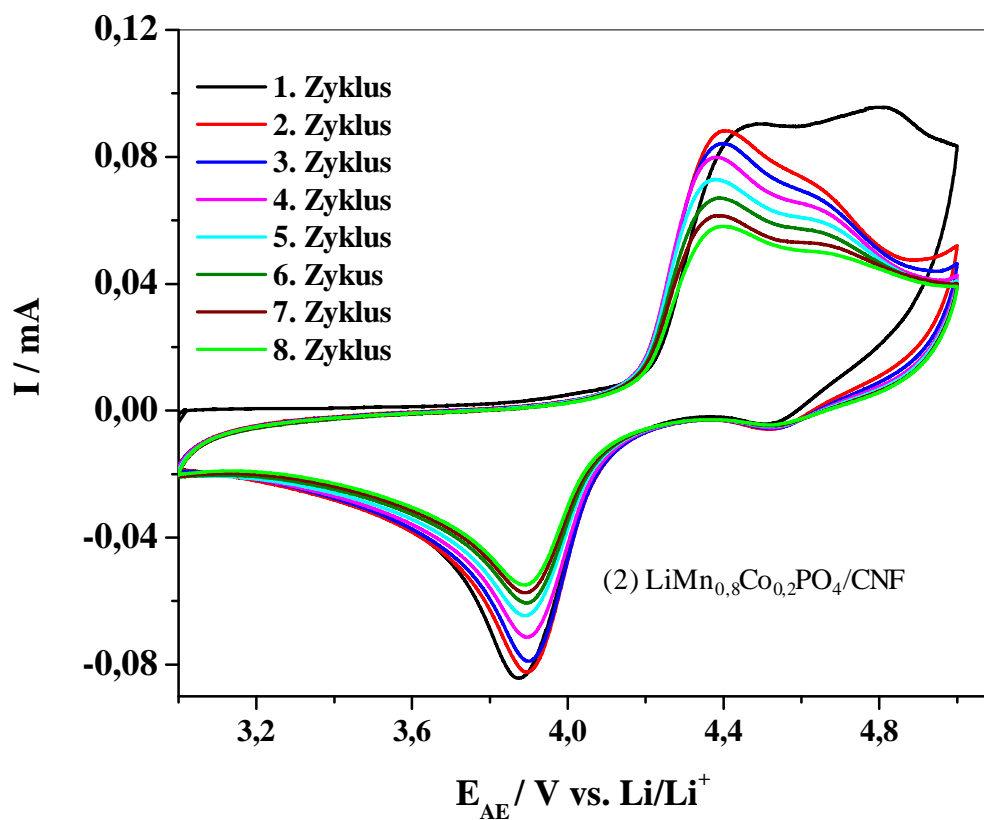
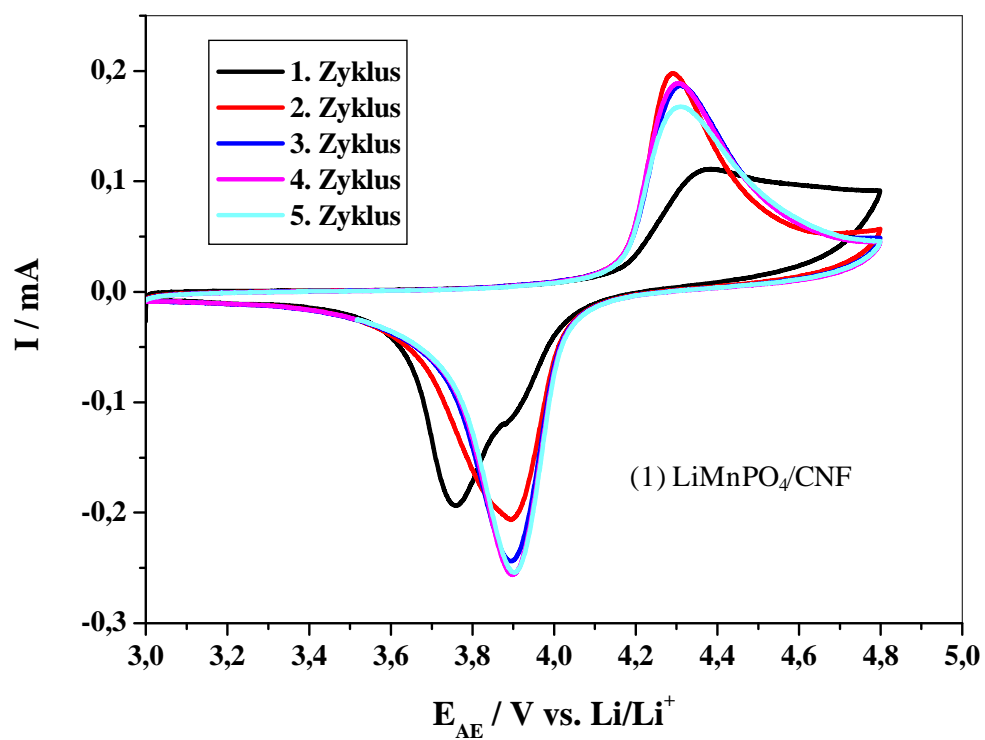
Abbildung 6.40: XPS-Gesamtspektrum und -Detailspektren des $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kathodenmaterials.

Der Peak für Lithium wird bei 54 eV beobachtet und andere Komponenten bei höheren Bindungsenergien können durch Fremdphasen von Lithium-Oxiden, Lithium-Hydroxiden und Lithium-Carbonaten an der Oberfläche erklärt werden. Diese bilden sich durch den Kontakt mit Luft an der Oberfläche des Materials. Bei 133 eV kann die P2p-Emission beobachtet werden. Diese ist charakteristisch für die Phosphat-Gruppe. Im Detailspektrum des Sauerstoffs tritt ein asymmetrischer Peak im Bereich von 529-535 eV auf, der dem Phosphat, den C=O- und C-O-Gruppen zugeordnet werden kann.

Die zwei Hauptpeaks $\text{Co}2p_{1/2}$ und $\text{Co}2p_{3/2}$ werden bei 798 und 781 eV beobachtet. Die Positionen von Hauptemissionen und der Energieabstand des $\text{Co}2p_{3/2}$ und seinem Satellit von ca. 6 eV zeigen die Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen [8, 145]. Die $\text{Mn}2p_{3/2}$ - und $\text{Mn}2p_{1/2}$ -Hauptemissionen können bei 642,1 und 653,8 eV beobachtet werden. Der Energieabstand von dem Hauptpeak $\text{Mn}2p_{3/2}$ und seinem Satellit beträgt 5,1 eV und wird mit Mn^{2+} -Ionen korreliert. Im Bereich von 296-278 eV zeigen sich Emissionen, die von CNF und Bindungen zwischen Kohlenstoff-Nanofaser und Sauerstoff stammen. Der C1s-Peak, der dem Kohlenstoff-Nanofaser zugeordnet werden kann, liegt bei 284,1 eV. Weiterhin kann eine kleine Schulter bei 294 eV beobachtet werden. Weil CNF vor der Synthese mit Salpetersäure behandelt wurde, wurde es oxidiert, damit eine Verbesserung der Adhäsion von $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ an CNF erreicht wird. Dabei bilden sich C=O und C-OOH-Verbindungen, die in XPS bei ca. 291 eV beobachtet werden können [110, 146].

6.5.2. Elektrochemische Charakterisierung

Eine Zusammenstellung der Zyklovoltammogramme der substituierten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite findet sich in Abbildung 6.41. Die Messungen wurden für die untersuchten Materialien bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ aufgenommen. Die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite zeigen ähnliche Kurvenverläufe.



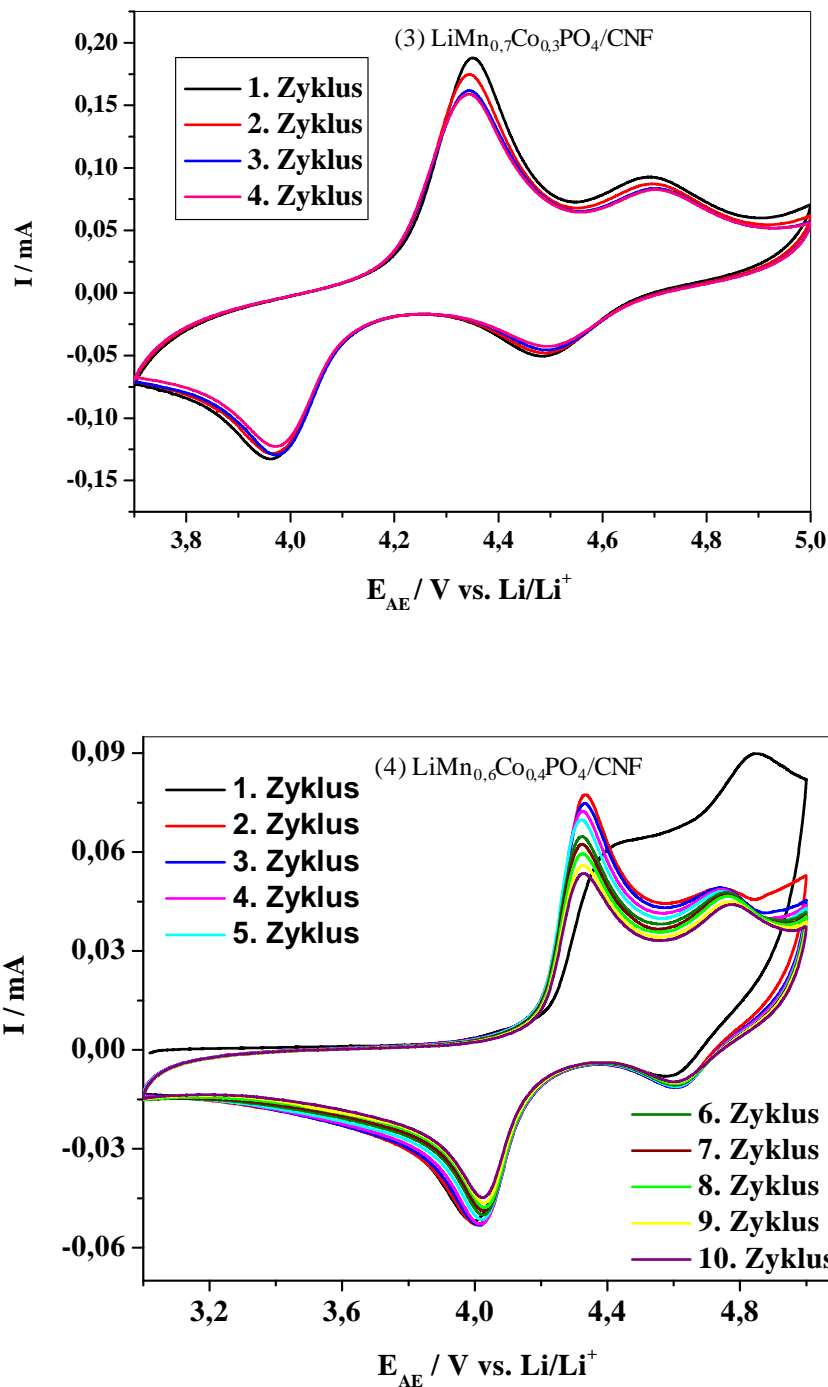


Abbildung 6.41: Zyklische Voltammogramme von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ für eine Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mVs}^{-1}$:
(1) $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$, (2) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4/\text{CNF}$, (3) $\text{LiMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und (4) $\text{LiMn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{PO}_4/\text{CNF}$.

Im Vergleich zu dem Zyklovoltammogramm des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposits zeigen sich zwei Strommaxima und zwei Stromminima für die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kathodenmaterialien. Die Strommaxima des $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Materials liegen für den ersten Zyklus bei ca. $4,38 \text{ V}$ und $4,7 \text{ V}$ mit unterschiedlicher Intensität. Der negative Strombereich weist zwei Stromminima bei $4,53$ und $3,9 \text{ V}$ auf. Die Redoxpeaks bei $4,38$

und 3,9 V beschreiben die Oxidations- und Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares. Durch die Substitution von Mangan durch Cobalt entstehen im betrachteten Zyklovoltammogramm die Redoxplateaus von Cobalt bei 4,7 und 4,53 V. Die Lage der Redox-Peaks stimmt mit der Literatur überein [58, 144]. Diese Zyklovoltammogramme zeigen nach dem ersten Zyklus eine ähnliche Charakteristik. Neben einer Verschiebung der Maxima von Oxidations- und Reduktionspeak ist eine Degradation der Stromstärke zu beobachten.

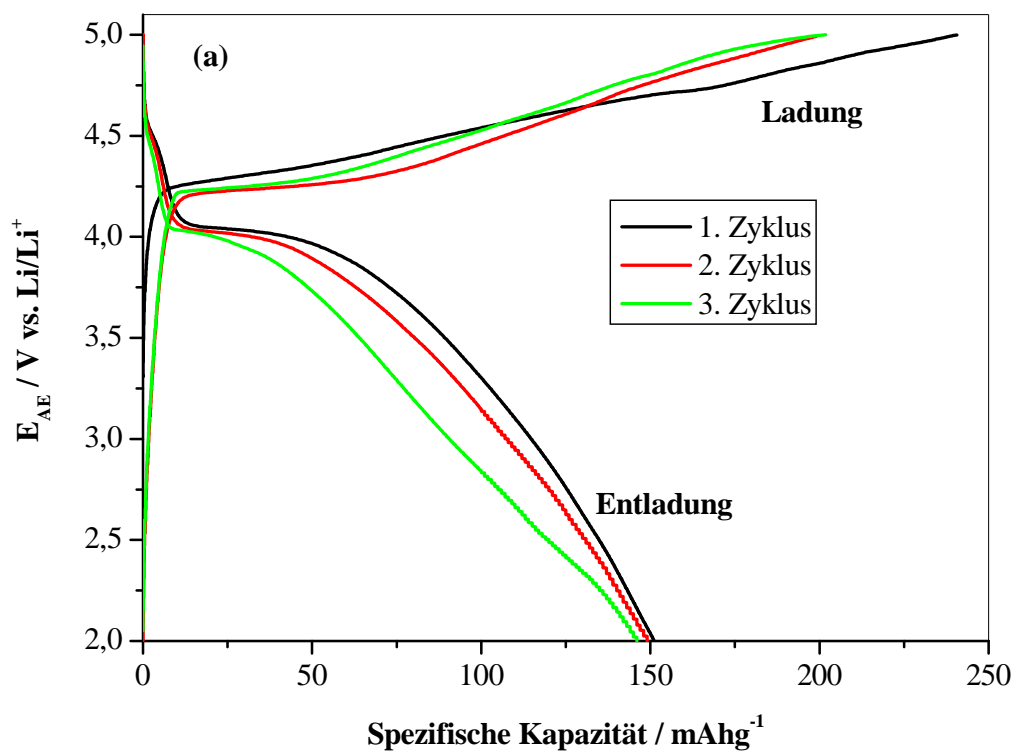
Im Vergleich zu $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ verschiebt sich die Potentiallage der Manganredoxpeaks der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite zu höheren Spannungen. Im Vergleich zu CNF freiem LiCoPO_4 -Material zeigen $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ eine Erniedrigung des Cobalt-Peakpotentials (siehe Abbildung 11.17). Die genauen Ursachen für die Potentialverschiebungen können aus den bisherigen Untersuchungen nicht eindeutig geklärt werden. Y-Uk Park *et al.* berichteten ebenfalls von einer Verschiebung der Redox-Potentiale für $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ [10]. Seo *et al.* erklärten, dass die Verschiebungen auf die Ladungsumverteilung in Mischphosphaten und Veränderung der kovalenten Bindungen zwischen Übergangsmetallen und Sauerstoff zurückgeführt werden können [61]. Außerdem führt die Substitution zu einem induktiven Effekt und Energieveränderung von M/Li Wechselwirkungen. Die Potentiale der Oxidations- und Reduktionspeaks sind in Tabelle 6.20 zusammengefasst.

Tabelle 6.20: Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kathodenmaterialien.

Materialien	Nummer des Zyklus	Potential ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) / V		Potential ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) / V	
		Oxidation	Reduktion	Oxidation	Reduktion
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$	1. Zyklus	4,38	3,75	-	-
	2. Zyklus	4,3	3,9	-	-
	3. Zyklus	4,3	3,89	-	-
	4. Zyklus	4,3	3,9	-	-
$\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$	1. Zyklus	4,47	3,87	4,8	4,5
	2. Zyklus	4,41	3,89	4,62	4,51
	3. Zyklus	4,40	3,89	4,61	4,52
	4. Zyklus	4,38	3,9	4,61	4,52
$\text{LiMn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4/\text{CNF}$	1. Zyklus	4,35	3,96	4,69	4,48
	2. Zyklus	4,35	3,96	4,7	4,48
	3. Zyklus	4,34	3,97	4,7	4,50
	4. Zyklus	4,34	3,97	4,71	4,50
$\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$	1. Zyklus	4,42	4,00	4,84	4,58
	2. Zyklus	4,33	4,00	4,75	4,60
	3. Zyklus	4,33	4,02	4,75	4,61
	4. Zyklus	4,32	4,03	4,75	4,62

G. Yang *et al.* berichteten, dass die Substitution von Mangan durch Cobalt eine vielversprechende Methode zur Optimierung der Olivin-Struktur LiMnPO_4 ist [147]. Sie erklärten, dass die hohe kinetische Hemmung von Mangan anhand einer Substitution des Mangans durch Cobalt verringert wird. Eine LiMnPO_4 -Probe hat eine spezifische Entladekapazität von weniger als 30 mAhg^{-1} . Durch die Substitution ergibt sich eine spezifische Entladekapazität von 159 mAhg^{-1} (Probe $\text{LiMn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$). Von J. Ni. et al wurde eine Kohlenstoff-Beschichtung (CNT) durchgeführt, um die Leitfähigkeit sowie die strukturelle Stabilität von $\text{LiMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$ zu erhöhen [58].

Im Folgenden werden die Ergebnisse der galvanostatischen Messungen an den Batterien erläutert. Dabei wurden die Zellen mit einer Stromrate von C/20 geladen bzw. entladen. Die Potentialbegrenzung wurde zwischen 2-5 V gewählt. In Abbildung 6.42 sind die Lade- und Entladekurven von $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ dargestellt.



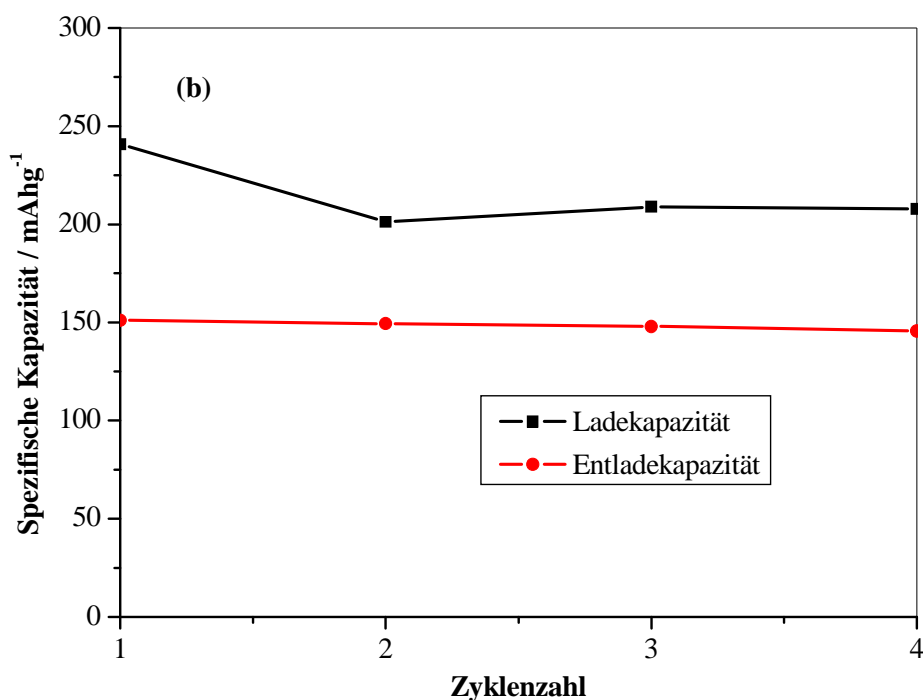


Abbildung 6.42: (a) Die ersten drei Lade-Entlade-Kurven der untersuchten $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4/\text{CNF}(50\%)$ -Kompositprobe, (b) Die Lade- / Entladekapazität von $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4/\text{CNF}(50\%)$ in Abhängigkeit von der Zyklennummer.

In den Lade- und Entladekurven treten zwei Stufen auf, die den Redox-Prozessen von $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ zugeschrieben werden können. In den ersten drei Zyklen werden zwei Oxidationspeaks bei ca. 4,3 V und 5 V und zwei Reduktionspeaks bei 4,5 und 3,9 V beobachtet. Die Potentiale der charakteristischen Oxidations- und Reduktionspeaks sind vergleichbar mit den Werten des Zyklovoltammogramms (vgl. Abbildung 6.41-2). Die maximale Entladekapazität für die Probe $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ beträgt 151 mAhg^{-1} . Dieser Wert liegt bei 88 % der theoretischen Kapazität. Bei den nächsten Zyklen nimmt die Entladekapazität leicht ab. Im vierten Zyklus sinkt die Entladekapazität auf ca. 145 mAhg^{-1} ab.

Die Substitution von Mangan durch Cobalt in der Struktur von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ beeinflusst nicht nur die Struktur sondern auch die elektrochemischen Eigenschaften bzw. die Lade-/ Entladekapazität der Komposite in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. In Abbildung 6.43 sind die Ergebnisse der Lade- und Entladekapazität der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite zusammengefasst.

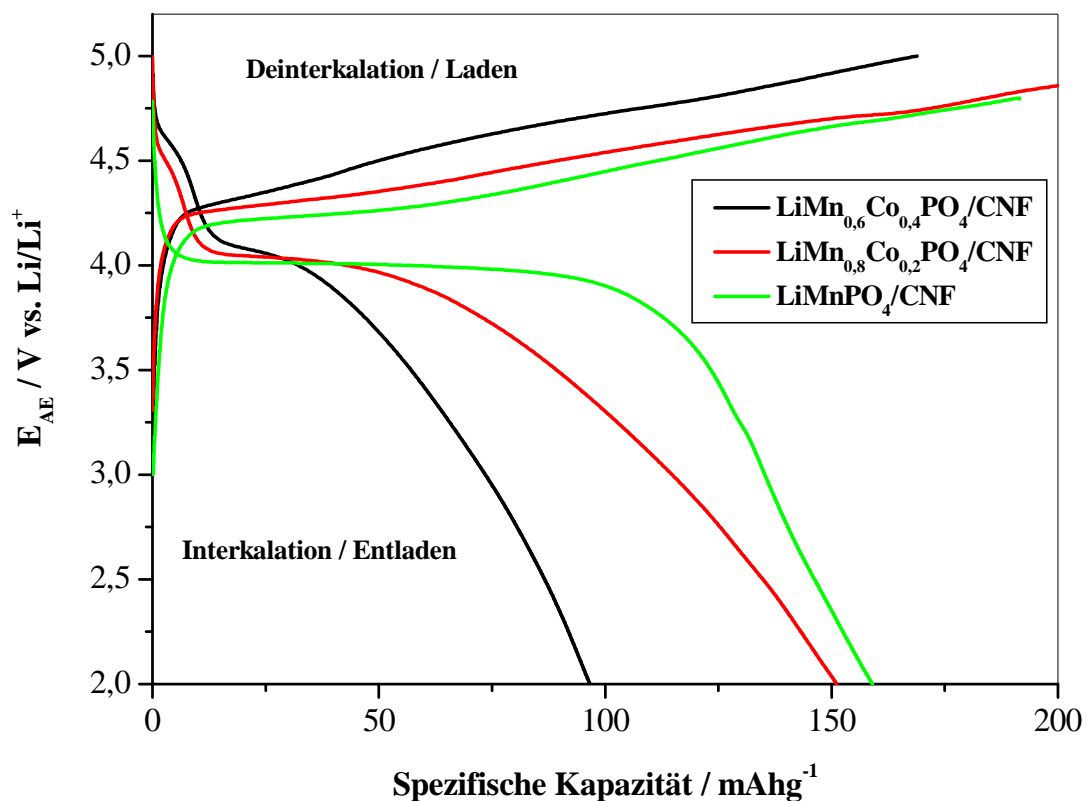


Abbildung 6.43: Galvanostatische Zyklierung von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) bei einer Rate von $C/20$. LiFAP wurde als Elektrolyt verwendet. Der erste Lade-/ Entladezyklus wird abgebildet.

Durch die Kohlenstoff-Beschichtung (CNF) wird der Jahn-Teller-Effekt von Mn^{3+} in Li_xMnPO_4 kompensiert, so dass eine hohe Entladekapazität erreicht werden kann. Wie in Kap. 6.2.3 bereits erwähnt, beträgt die Entladekapazität des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Materials 160 mAhg^{-1} . Für die $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Kompositprobe wird eine spezifische Entladekapazität von 151 mAhg^{-1} im ersten Ladezyklus erreicht. Eine weitere Erhöhung des Cobalt-Gehaltes führt zu einem weiteren Rückgang der Entladekapazität auf 115 mAhg^{-1} . I. Taniguchi *et al.* untersuchten den Einfluss der Substitution von Mangan durch Cobalt auf die Entladekapazität von $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$. Sie zeigten ebenfalls eine Kapazitätsabnahme durch Erhöhung des Cobalt-Anteils bei $C/20$ [144]. Auch dort wurde ein homogenes Mischphosphat-System anhand der CV- und Entladekurven bestätigt. Bei der Untersuchung der Substitution ist der Stabilitätsbereich des flüssigen Elektrolyten (LP30) zu gering. Dies führt zu einem Absinken der Lade-/Entlade-Effizienz (siehe Abbildung 6.44). Die galvanostatische Messungen für die Probe $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ wurde bei $C/20$ und $C/10$ durchgeführt.

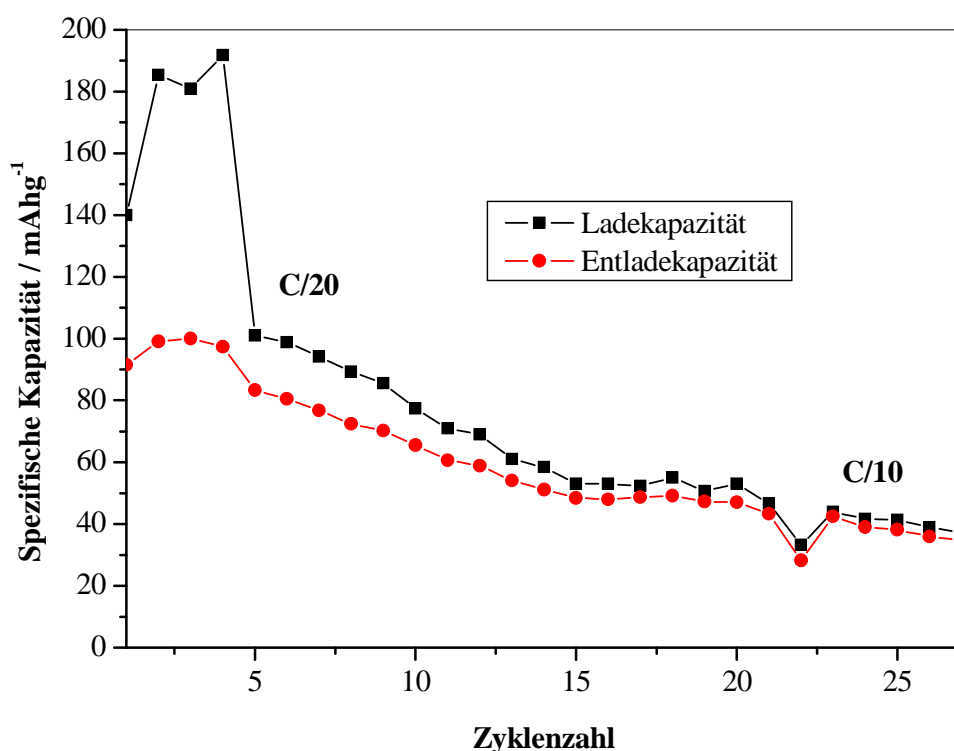


Abbildung 6.44: Die spezifische Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate. LP30 wurde als Elektrolyt verwendet.

Die Entladekapazität von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ verringert sich, sobald die C-Rate erhöht wird. Bei C/20 wird eine Kapazität von ca. 100 mAhg^{-1} erreicht, die nach 20 Zyklen auf 46 % ihres Anfangswertes abfällt. Wird eine Messung bei einer Rate von C/10 weiter durchgeführt, beträgt die Entladekapazität 42 mAhg^{-1} . Anschließend fällt die Entladekapazität mit zunehmender Zyklenzahl weiter stark ab. Als Erklärungen für dieses Verhalten können die Nebenreaktionen wie Korrosions- und Oxidationsprozesse des Elektrolyten aufgeführt werden, da die Zellspannung im Bereich von 3-5 V gemessen wird.

Für die Erforschung von effizienten, leistungsstarken und stabilen Lithium-Ionen-Batterien kommen neue innovative Kathodenmaterialien zum Einsatz. Unter anderem wurde dafür das $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositsystem untersucht. Durch die Variation der Syntheseparameter wie Konzentration, Temperatur, Anteil des CNFs kann die Morphologie optimiert werden (Minimierung der Partikelgröße und homogene Kohlenstoff-Beschichtung). Die Reihe der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite erscheint vielversprechend, weil durch die Substitution durch Cobalt die kinetische Hemmung des $\text{Mn}^{2+/3+}$ -Schrittes verringert wird. Für die untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite ist eine Substitution mit $x = 0,2$ optimal, da dieses Kompositsystem eine hohe Entladekapazität von 151 mAhg^{-1} aufweist. Bei höherem Cobalt-Gehalt sinkt die Entladekapazität.

6.5.3. Zusammenfassung

Aus den in diesem Kapitel gezeigten Ergebnissen zu den $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- XRD-Untersuchungen der Komposite zeigen, dass alle Reflexe der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ der orthorhombischen *Pnma*-Raum Gruppe zugeordnet werden können. Eine Substitution des Mn^{2+} durch das Co^{2+} führt zu abnehmenden Gitterkonstanten und somit Zellvolumina. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten bzw. Zellvolumina sind Ursachen für die Verschiebung der Reflexe.
- REM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikelmorphologie und Kristallitgröße sehr stark von der Substitution beeinflusst werden. Bei allen Kompositproben sind die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ -Partikel mit CNFs bewachsen. Für die kobaltreichen Kathodenmaterialien sind die Partikel kleiner.
- Anhand von TEM-Aufnahmen kann festgestellt werden, dass bei dem $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposit die Kohlenstoff-Nanofaser nicht vollständig mit dem aktiven Material beschichtet wurden. Weiterhin sind auch Fasern ohne Aktivmaterial zu finden.
- Die Zyklovoltammogramme zeigen, dass die Redoxpeaks bei 4,38 und 3,9 V die Oxidations-/ Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares beschreiben. Weiterhin können Redoxpeaks von Cobalt bei 4,7 und 4,53 V beobachtet werden.
- Bei galvanostatischen Messungen kann beobachtet werden, dass die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite einen zweistufigen Potentialverlauf der Lade- und Entladekurven zeigen, die den Redoxprozessen des $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ - und $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares zugeordnet werden können.
- Im Vergleich zum $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposit verschiebt sich die Potentiallage der Mn-Redoxpeaks der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite zu höheren Spannungen. Im Vergleich zu CNF freiem LiCoPO_4 -Material zeigen die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite eine Verringerung des Cobalt-Redoxpotentials. Somit lässt sich festhalten, dass eine Substitution des Mangans durch Cobalt zu einer Potentialverschiebung führt.

Tabelle 6.21: Entladekapazität von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ im ersten Zyklus bei C/20.

Kompositmaterialien	Entladekapazität des ersten Zyklus / mAhg^{-1}
$\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (50 %)	115
$\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (50 %)	151
$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)	160
LiMnPO_4	23

- Die maximale Entladekapazität für $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ beträgt 151 mAhg^{-1} . Dieser Wert liegt bei 88,8 % der theoretischen Kapazität.

Für weitere Untersuchungen dieser Kompositsysteme eignen sich die Variation von CNFs-Anteil und Anwendung stabiler Elektrolyte, um die strukturelle Morphologie bzw. die elektrochemische Eigenschaften (Lade-Entladekapazität sowie Zyklenstabilität) zu optimieren.

6.6. Einfluss der Substitution durch Eisen

Im folgenden Abschnitt werden die mittels Sol-Gel-Methode hergestellten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite untersucht. Zunächst wurden diese Proben mit Hilfe der STA-Analyse bestimmt, um den stabilen Temperaturbereich und die Phasenumwandlungen zu bestimmen. Die strukturellen Eigenschaften und die Morphologie wurden durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Weitere Untersuchungen wurden mit Hilfe thermischer Analyse, IR-, und Raman-Spektroskopie und XPS durchgeführt. Als CNT wurde C150P verwendet.

6.6.1. STA-Analyse der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite

Für die STA-Analyse des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposits wurden TG-, DTG- und DTA-Messungen bis $840\text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} durchgeführt und die Resultate sind in Abbildung 6.45 dargestellt.

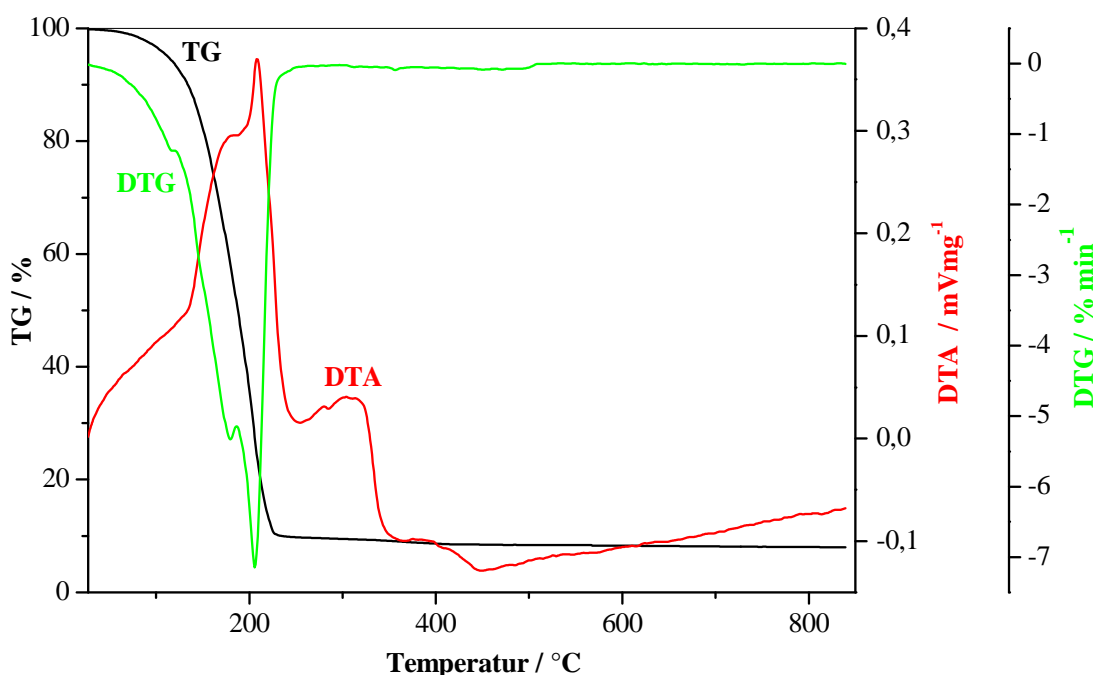


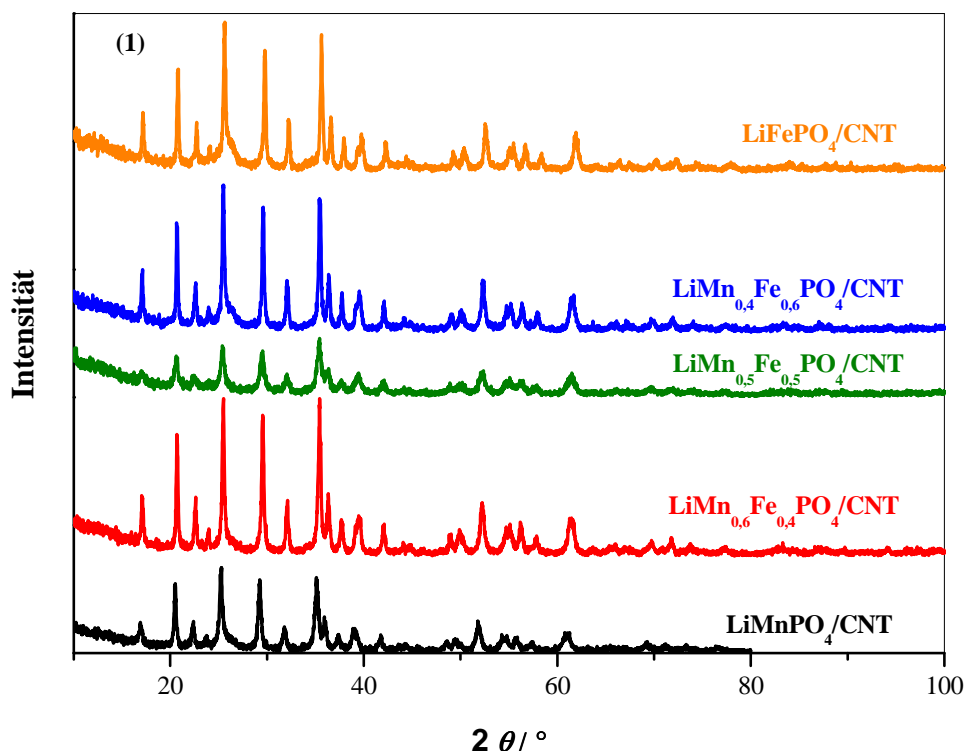
Abbildung 6.45: STA-Analyse für $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$.

Aus der TG-Messung kann ein starker Massenverlust von ca. 89 % bei einer Temperaturerhöhung auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ abgelesen werden. Dies ist besonders deutlich anhand der DTG-Kurve (grün)-der ersten Ableitung der TG-

Kurve-zu erkennen. Dabei treten zwei endotherme Peaks bei 171 °C und 196 °C auf. Dieser Massenverlust kann auf die Entfernung von Wasser und Zersetzung von Ethylenglykol und Acetat zurückgeführt werden [90, 105]. Bei höheren Temperaturen $T > 200$ °C nimmt die Masse der Probe nur noch leicht ab. Der exotherme Peak mit einem Minimum bei 290 °C kann der Zersetzungsreaktionen von Acetaten zugeschrieben werden [5]. Anschließend findet ein endothermer Prozess bei 360 °C statt. Dieser kann auf die Bildung von Kohlenstoff zurückgeführt werden [88]. Bei 436 °C zeigt die DTA-Kurve einen exothermen Peak, welcher der Kristallisation von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ zugeordnet werden kann [88]. Bei höheren Temperaturen gibt es keine Maxima / Minima. Dies lässt darauf schließen, dass ab einer Temperatur von ca. 500 °C keine Phasenumwandlungen auftreten und die Phase stabil bleibt. Daher wurde die Temper-Temperatur von 500 °C in dieser Arbeit für die Synthese von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ ausgewählt.

6.6.2. Strukturanalyse

Die Röntgendiffraktogramme der durch Sol-Gel-Methode hergestellten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite sind in Abbildung 6.46 dargestellt.



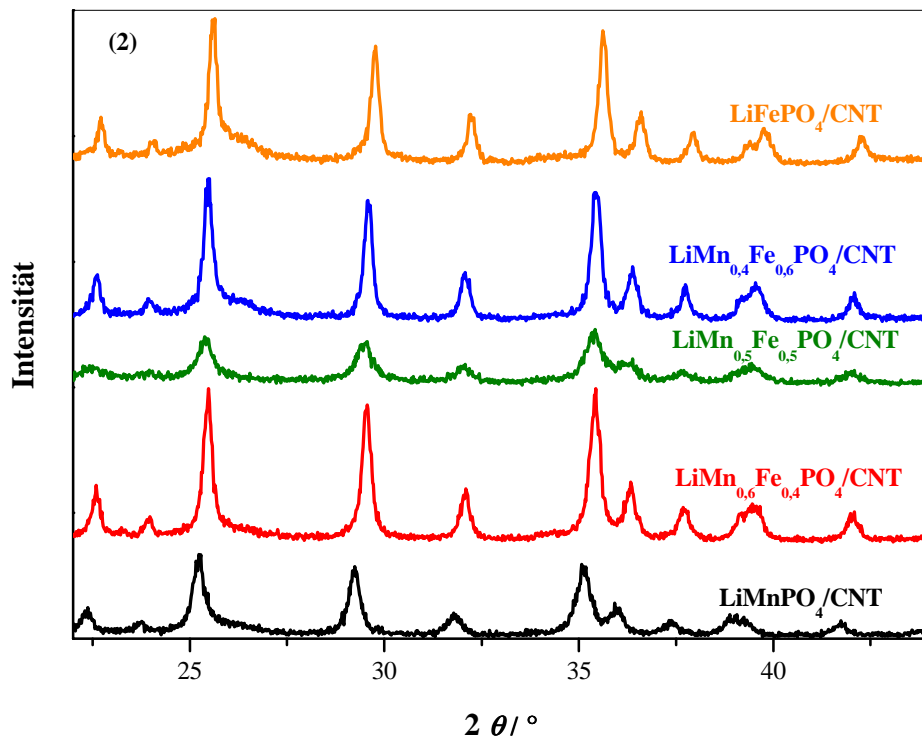


Abbildung 6.46: Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ (CNT = C150P, $0,6 \leq x \leq 0,4$) nach einer Temper-Temperaturen von 500°C im Vergleich mit LiMnPO_4 und LiFePO_4 : (1) Die gesamte Aufnahme und (2) Vergrößerung der XRD-Aufnahme im 2θ -Bereich von $22\text{--}44^\circ$.

Die scharfen Reflexe mit hohen Intensitäten deuten auf kristalline Proben hin. Ein Vergleich mit dem Röntgendiffraktogramm von LiMnPO_4 und LiFePO_4 zeigt, dass alle Reflexe von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ der orthorhombischen $Pnma$ -Raumgruppe zugeordnet werden können. Alle Proben sind phasenrein und es können keine Nebenphasen beobachtet werden. Weiterhin verschieben sich die Reflexe von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ mit zunehmendem Mangananteil zu kleineren 2θ -Werten. Da Fe^{2+} -Ionen kleiner als Mn^{2+} -Ionen sind, führt eine Substitution des Mn^{2+} durch das Fe^{2+} zu abnehmenden Gitterkonstanten bzw. Zellvolumina. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten bzw. Zellvolumina sind Ursachen für Verschiebung der Reflexe in den betrachteten Röntgendiffraktogrammen. Anschließend lässt sich festhalten, dass eine Verschiebung der Reflexe mit abnehmendem Mangangehalt zu kleineren 2θ -Werten ein Nachweis für das Vorliegen homogener Mischreihen $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ ist. Von einer Reflexverschiebung berichteten auch Yao *et al.* und Lee *et al.* [148, 149]. Die Partikelgröße der primären Partikel wurde anhand der Röntgendiffraktometrie berechnet. Die Partikelgröße beträgt $36,2\text{ nm}$ für das $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kompositmaterial. Für die $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe beträgt die Partikelgröße $38,7\text{ nm}$. In Abbildung 6.47 sind REM-Aufnahmen von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ dargestellt, die in der Sol-Gel-Synthese jeweils unterschiedliche Partikelgrößen ausgebildet haben.

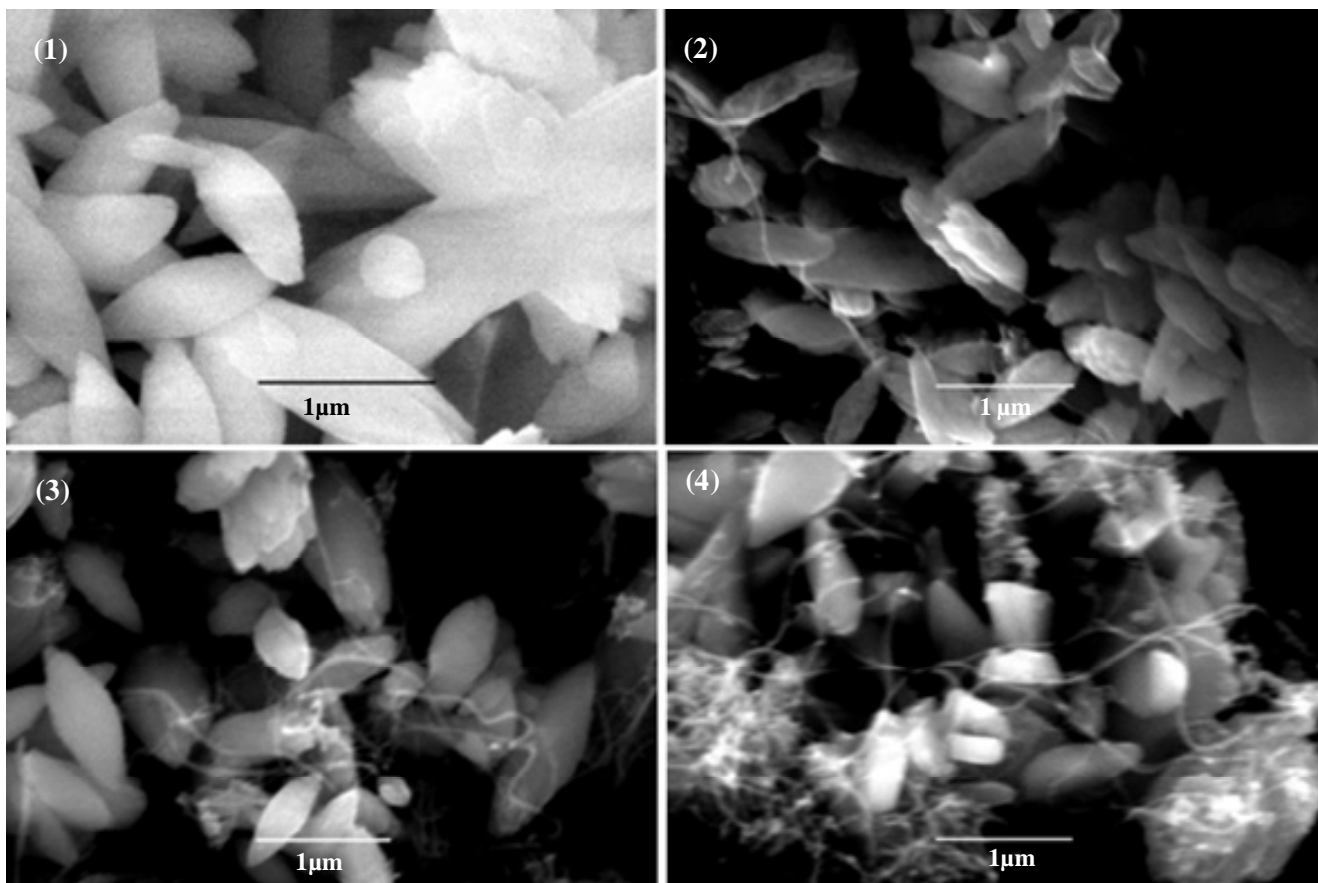
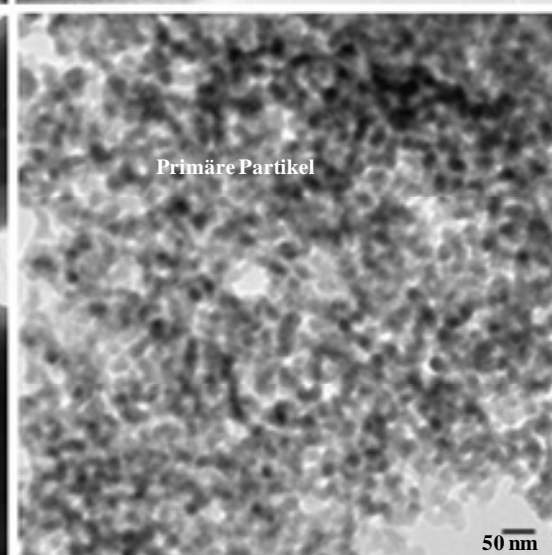
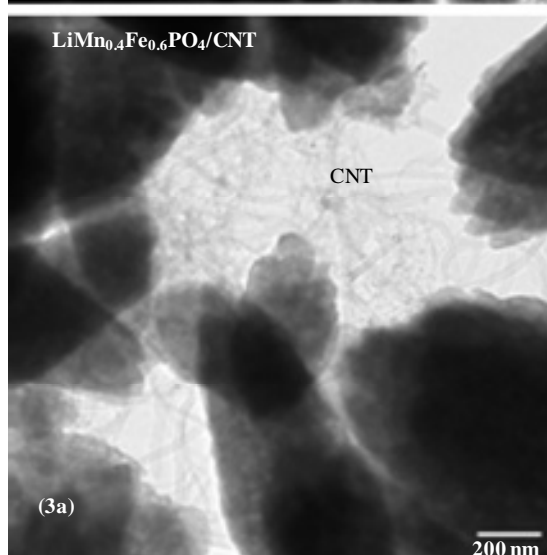
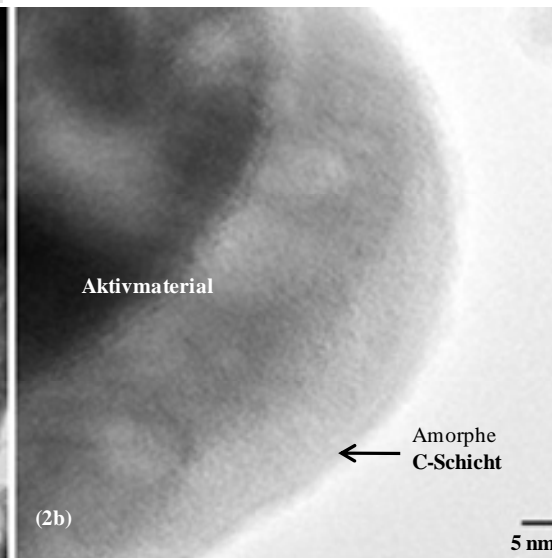
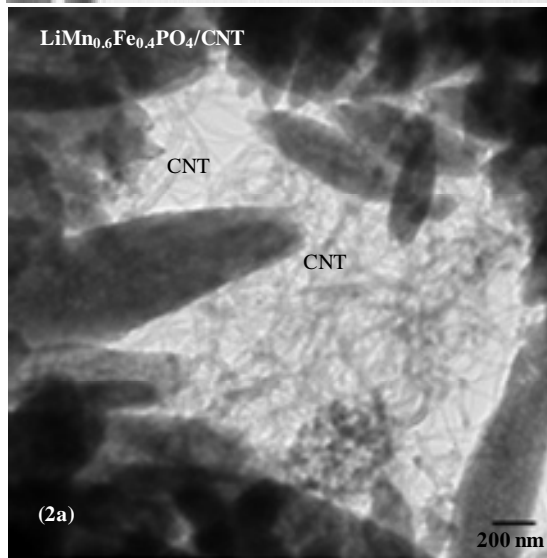
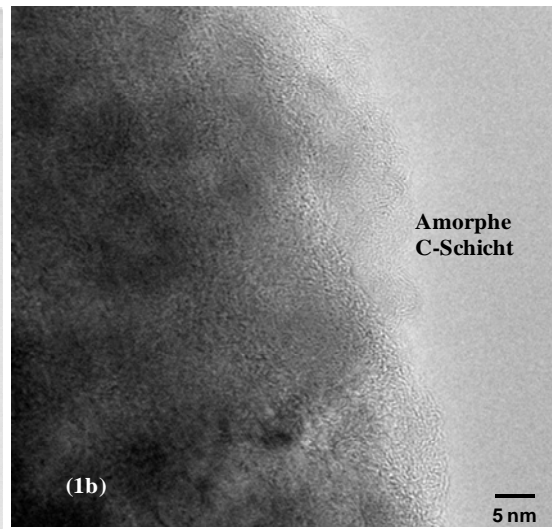
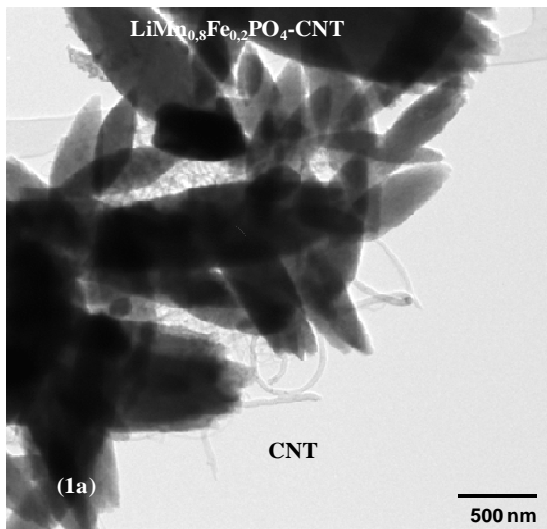


Abbildung 6.47: REM-Aufnahmen von: (1) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$, (2) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %), (3) $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) und (4) $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %).

Anhand der REM-Aufnahmen ist eindeutig zu erkennen, dass eine inhomogene Beschichtung vorliegt. Im Vergleich zu den nadelförmigen Partikeln der CNT-freien LiMnPO_4 -Probe bilden sich hier sphärische und stäbchenförmige Partikel aus (vgl. Abbildung 6.3). Außerdem kann festgestellt werden, dass die Morphologie sowie Kristallitgröße vom CNTs-Trägermaterial abhängig ist. Fehlt der Kohlenstoffträger, wachsen die Kristallite und Partikel stark an (siehe Abbildung 6.47-1 und 6.47-2). Die Partikel von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$ haben eine durchschnittliche Länge von 1 μm und erscheinen in Form ungleichmäßig geformter Agglomerate. Bei der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe lassen sich einzelne stäbchenförmige Partikel mit einer Länge von 500-700 nm erkennen. Bei zunehmendem Anteil von Eisen in der Komposit-Struktur nimmt die Partikelgröße ab. Die Partikelgröße der $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe liegt nur bei ca. 200-700 nm, dabei können weniger Agglomerate beobachtet werden. Im Vergleich zu $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ ist die Partikelgröße der $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe etwas kleiner und liegt bei ca. 300-500 nm (siehe Abbildung 6.47-4). Die gewünschte Struktur der Komposite ist eine Matrix von Kohlenstoff Nanoröhrchen, in die Nanopartikel eingebettet sind. Da die Partikel hier zu groß werden, sind sie nicht in CNT eingebettet. Sie können sich sowohl miteinander als auch mit CNT verbinden. Dadurch wird ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet. Die TEM-Aufnahmen der untersuchten Komposite sind in Abbildung 6.48 dargestellt.



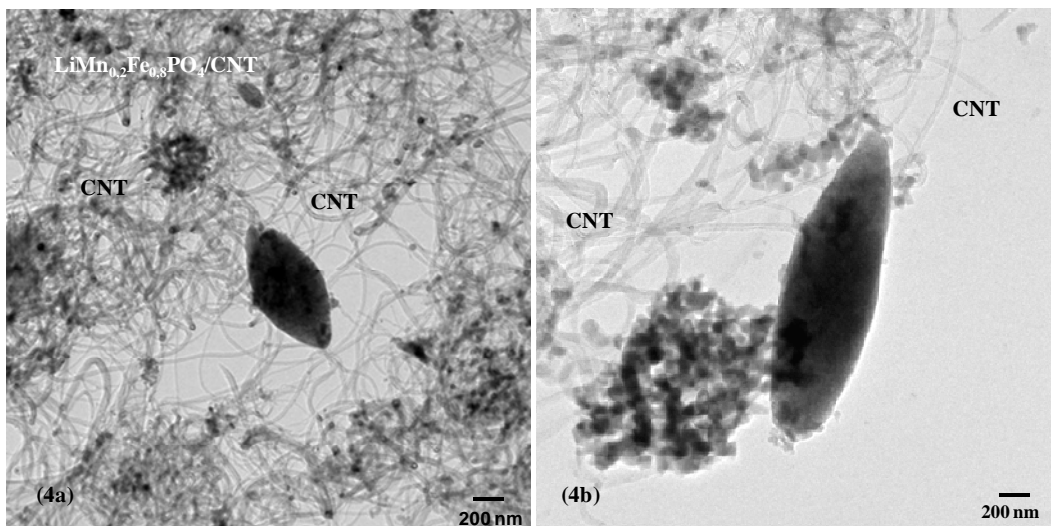


Abbildung 6.48: TEM-Aufnahmen von: (1) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{CNT}$, (2) $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{CNT}$, (3) $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ und (4) $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4/\text{CNT}$.

Bei dem $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kompositpulver handelt es sich hier um Agglomerate stäbchenförmiger Partikel mit einer inhomogenen Oberflächenstruktur. Außerdem können die primären Partikel beobachtet werden, deren Größe im Bereich von 40-100 nm liegen. Am Rand der sekundären Partikel ist eine etwa 5 nm dicke amorphe Kohlenstoff-Schicht für jede Probe feststellbar. Bei der $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kompositprobe finden sich weniger Agglomerate und die Partikel haben eine Größe zwischen 20 und 40 nm. Bei den untersuchten Kompositen sind die Partikel der Aktivmaterialien sowohl innerhalb als auch außerhalb der CNTs lokalisiert. Weiterhin kann festgestellt werden, dass bei den eisenreichen Proben wesentlich mehr Partikel innerhalb der CNTs positioniert sind als bei den manganreichen Proben. Bei der $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe werden die primären Partikel in die CNTs eingebettet. Sie sind zum Teil miteinander verbunden, um Agglomerate auszubilden (siehe Abbildung 6.48-4b). Die Größe der primären Teilchen liegt bei ca. 30-70 nm.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Composite wurden XPS-Messungen durchgeführt. In Abbildung 6.49 werden die Detailspektren von Lithium, Eisen, Mangan, Phosphor, Sauerstoff und Kohlenstoff des $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %)- Kompositmaterials dargestellt.

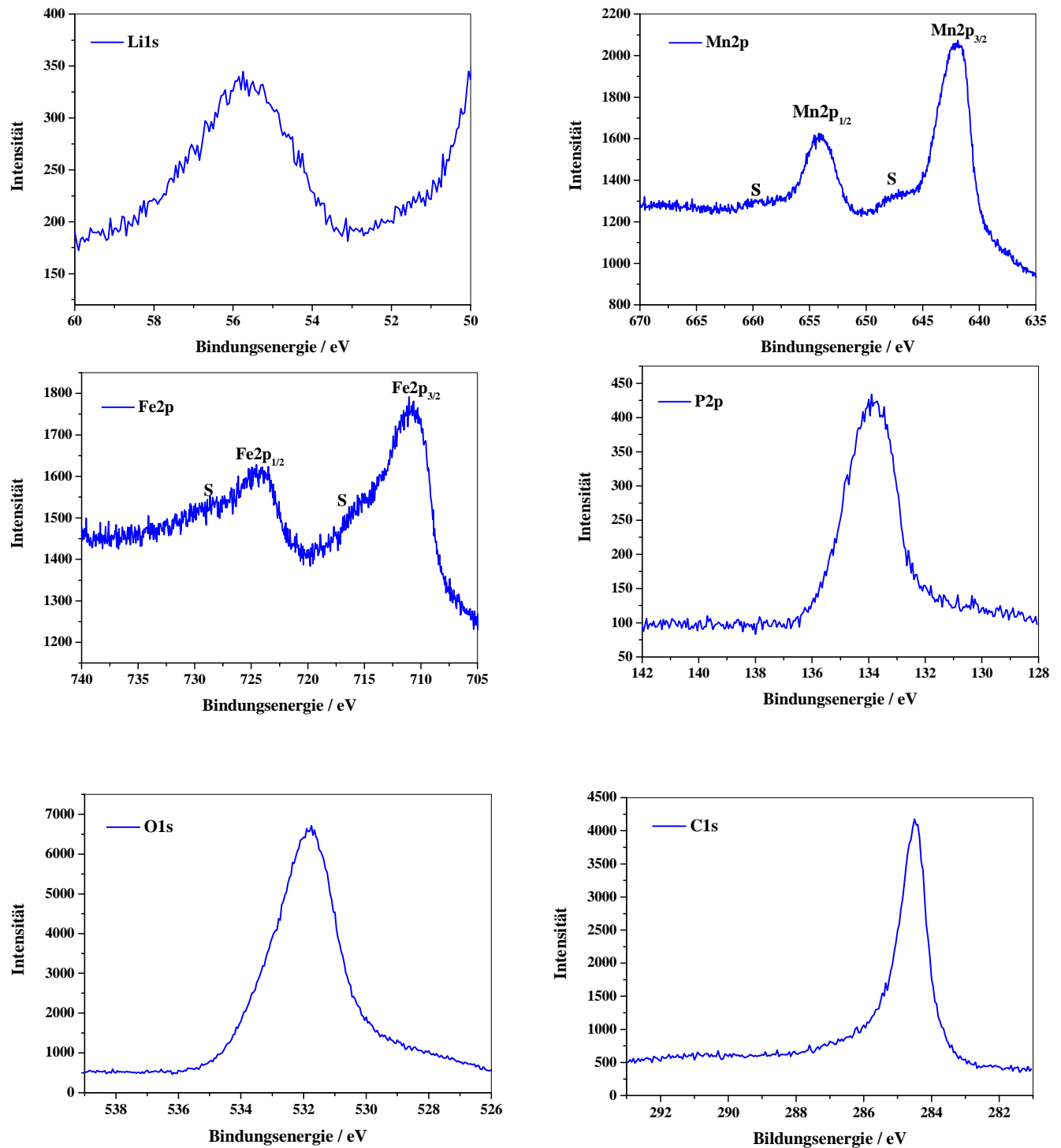


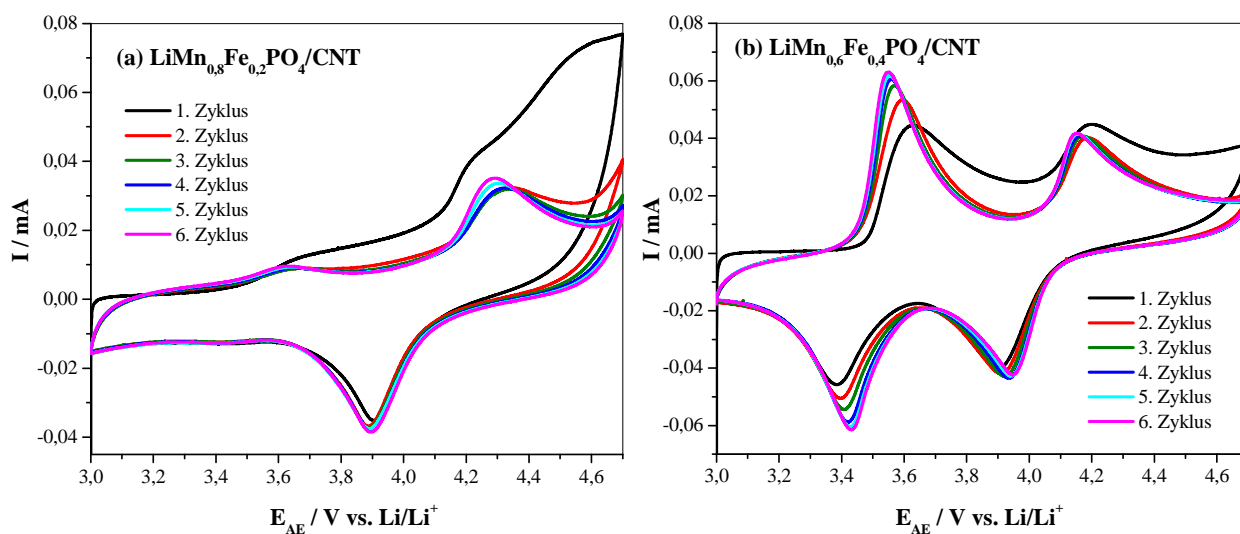
Abbildung 6.49: XPS-Detailspektren von $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %).

Abbildung 6.49 zeigt ein verbreitetes Signal bei 56 eV. Durch den Kontakt mit Luft bilden sich Lithium-Oxid, Lithium-Hydroxid und Lithium-Carbonat an der Oberfläche des Materials. Da die Fe3p-Emission ebenfalls bei 56 eV liegt, kommt es zur Überlappung mit dem Li1s-Signal [108, 110]. Daher ist eine Quantifizierung des Li1s durch diese Überlappung mit dem Fe3p-Peak erschwert.

Die C1s-Emission liegt bei 284,5 eV und wird vom CNT dominiert. Außerdem tragen geringere Anteile von C-O und C=O zum Spektrum bei [5]. Im Detailspektrum des Sauerstoffs tritt ein asymmetrischer Peak im Bereich von 526-538 eV auf, der dem Olivin-Sauerstoff, der C-O- und C=O-Gruppe zugeordnet werden kann. Das Detailspektrum des Eisens besteht aus zwei Hauptkomponenten ($\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{1/2}$) und dem dazugehörigen Satelliten. Die Emissionen von $\text{Fe}2p_{3/2}$ und des dazugehörigen Satelliten werden bei 710 eV und 715 eV beobachtet. Diese Werte sind charakteristisch für Fe^{2+} und stimmt mit der Literaturergebnissen überein [5, 150]. Im Detailspektrum des Mangans liegen die $\text{Mn}2p_{3/2}$ - und $\text{Mn}2p_{1/2}$ -Hauptemissionen bei 642,1 und 653,8 eV. Neben dem Hauptpeak $\text{Mn}2p_{3/2}$ tritt der dazugehörige Satellit bei 647,7 eV auf. Die Ausprägung des $\text{Mn}2p_{3/2}$ mit zugehörigem Satelliten ist charakteristisch für die Oxidationsstufe +II [112, 150].

6.6.3. Elektrochemische Charakterisierung

Die Zyklovoltammogramme der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %)-Komposite sind in Abbildung 6.50 gezeigt. Für diese Materialien wurden die Messungen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ aufgenommen.



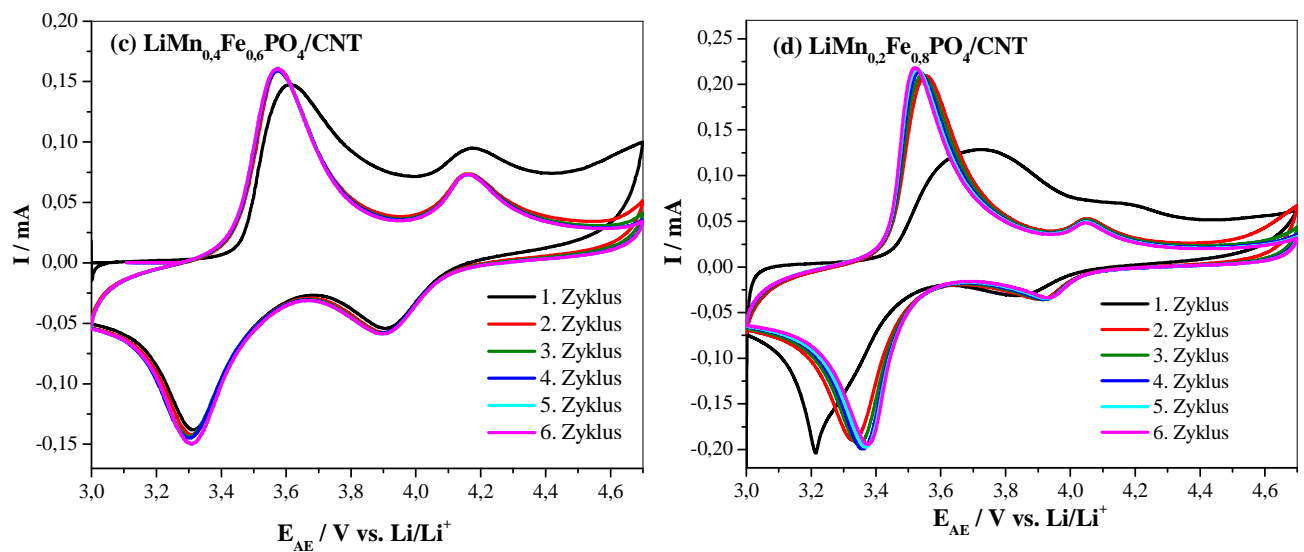


Abbildung 6.50: Zyklische Voltammogramme von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ für eine Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mVs}^{-1}$:

(a) $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %), (b) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %), (c) $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) und (d) $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %).

In den Zyklovoltammogrammen treten zwei Oxidations- und Reduktionspeaks auf. Diese entsprechen zwei Redoxprozessen von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. Für die $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositprobe zeigen sich zwei Strommaxima bei ca. 3,6 und 4,3 V mit unterschiedlicher Stromstärke (siehe Abbildung 6.50-a). Weiterhin weist der negative Strombereich zwei Stromminima bei 3,9 und 3,4 V auf. Die Oxidations- und Reduktionspeaks von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ liegen bei etwa 3,6 und 3,4 V gegen Li/Li^+ . Die Oxidations- und Reduktionspeaks bei 4,3 und 3,9 V beschreiben die Oxidations- und Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares. Die Lage der Strommaxima und Stromminima stimmt mit den Literaturergebnissen überein [151, 152]. Vom ersten zum sechsten Zyklus wird eine Degradation der Stromstärke beobachtet. Wird das $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposit in einem höheren Spannungsbereich von 3-5 V zyklisiert, kann eine Oxidation des Elektrolyten ab 4,7 V für den zweiten Zyklus beobachtet werden (vgl. Abbildung 11.14).

Der Vergleich der Zyklovoltammogramme zeigt, dass eine Verschiebung der Strommaxima / Stromminima des $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ -Redoxpaares beobachtet werden kann ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$). Aus den in den Literaturen betrachteten Untersuchungen können die genauen Ursachen für die Potentialverschiebung nicht erklärt werden. Zhang *et al.* fanden ähnliche Beobachtungen bei den Untersuchungen des Systems $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ [59]. Muraliganth *et al.* untersuchten die Potentialverschiebungen in Mischsysteme von $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ und Mg) [141]. Sie erklärten die Verschiebung mit der Veränderung der M-O-Bindungslängen. Ein zunehmend ionischer / kovalenter Charakter führt zur Potentialerhöhung / Potentialabsenkung des $\text{M}^{2+/3+}$ -Redoxschrittes. Im Vergleich zu LiMnPO_4 und $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ kann eine geringere Polarisierung bzw. Potentialdifferenz von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ beobachtet werden (vgl. Abbildung 11.12). Dies könnte auf eine Verbesserung der

Kinetik zurückzuführen sein. In Tabelle 6.22 sind die Potentiale der Oxidations- und Reduktionspeaks von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ zusammengefasst.

Tabelle 6.22: Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kathodenmaterialien.

Materialien	Nummer des Zyklus	Potential ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) / V		Potential ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) / V	
		Oxidation	Reduktion	Oxidation	Reduktion
$\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNT}$	1. Zyklus	3,63	3,40	4,25	3,9
	2. Zyklus	3,64	3,41	4,33	3,89
	3. Zyklus	3,63	3,40	4,30	3,89
$\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$	1. Zyklus	3,63	3,38	4,19	3,90
	2. Zyklus	3,59	3,39	4,19	3,90
	3. Zyklus	3,56	3,42	4,17	3,93
$\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$	1. Zyklus	3,62	3,32	4,18	3,91
	2. Zyklus	3,57	3,31	4,16	3,90
	3. Zyklus	3,57	3,30	4,17	3,89
$\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$	1. Zyklus	3,67	3,21	4,2	3,85
	2. Zyklus	3,55	3,33	4,05	3,92
	3. Zyklus	3,53	3,35	4,05	3,93

Wie bereits erwähnt, zersetzen sich die kommerziell erhältlichen Elektrolyte ab etwa 4,3 V, daher müssen neue Elektrolyte gefunden werden, damit die Komposite in Zellen zum Einsatz gebracht werden können. Im Folgenden werden die Ergebnisse der galvanostatischen Messungen an den Batterien vorgestellt. Dabei wurden die Swagelok-Zellen mit einer Stromrate von C/20 geladen bzw. entladen. Die Potentialbegrenzung wurde zwischen 2-5 V gewählt.

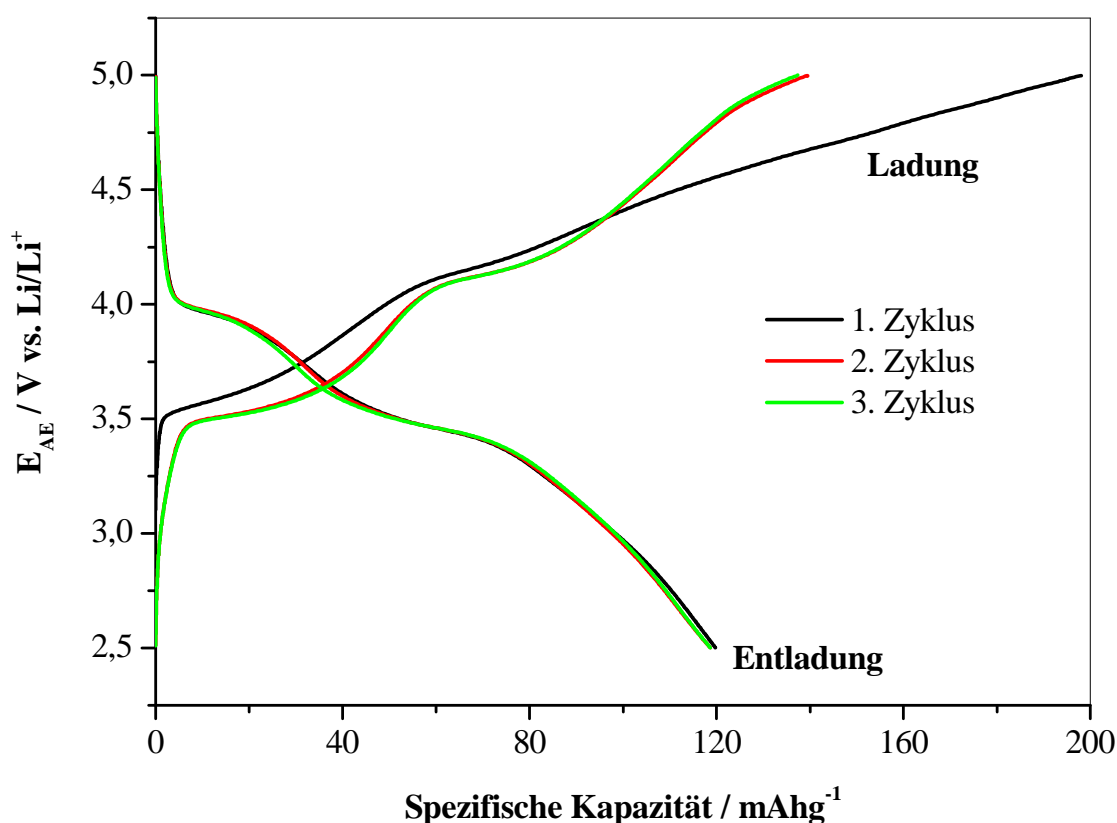


Abbildung 6.51: Lade- / Entladekurven der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %)-Probe von den ersten drei Zyklen bei $C/20$.

In Abbildung 6.51 sind die ersten drei Lade-Entlade-Zyklen des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %)-Komposits dargestellt. Bei diesen Ladekurven steigt die Spannung zuerst auf ca. 3,5 V an, dann flacht sie zu einem Plateau ab. Danach steigt die Spannung weiter auf ca. 4,05 V an und zeigt im weiteren Verlauf ein Plateau bei ca. 4,1 V. In den Entladekurven treten ebenfalls zwei Stufen auf, die den Reduktionsprozessen von $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ und $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ zugeschrieben werden können. In den ersten drei Zyklen werden zwei Oxidationspeaks bei ca. 3,6 V und 4,1 V und zwei Reduktionspeaks bei 3,9 und 3,4 V beobachtet. Die Potentiale der charakteristischen Redoxpeaks sind vergleichbar mit den Werten des Zyklovoltammogramms (siehe Abbildung 6.50). Die maximale Entladekapazität für die $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe beträgt 120 mAhg^{-1} . Dieser Wert liegt bei 70,6 % der theoretischen Kapazität. Die Entladekapazität bleibt in den ersten drei Zyklen konstant. Durch die Substitution von Mangan mit Eisen kann die elektrochemische Aktivität erheblich gesteigert werden [59, 152]. Als Vorteile der Substitution von Mangan durch Eisen wird erwartet:

- das Redoxpotential von Eisen liegt im stabilen Bereich des Elektrolyten,
- der Jahn-Teller-Effekt wird durch die Substitution verringert.

Eine Übersicht über Entladekapazität der untersuchten Kompositproben $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) zeigt Abbildung 6.52.

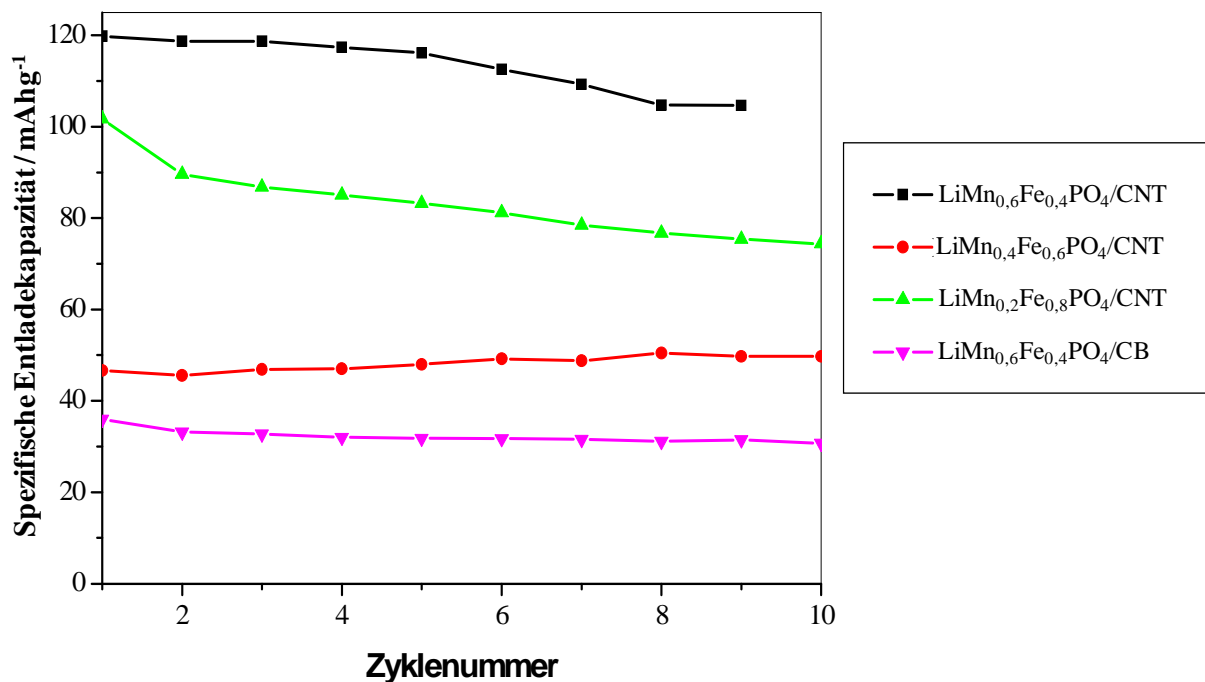


Abbildung 6.52: Verlauf der Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl für LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/CNT (20 %) bei einer C/20-Rate (CB: Carbon Black).

Um den Effekt der CNTs auf die Entladekapazität der Komposite zu untersuchen, wurde Messungen der LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/CB (mit Carbon Black, ohne Kohlenstoff-Nanoröhrchen) und LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/CNT bei C/20-Rate durchgeführt. Bei LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/CB beträgt die Entladekapazität 36 mAhg⁻¹ und fällt nach 9 Zyklen auf 86 % ihres Anfangswertes ab. Im Vergleich dazu beträgt die Entlade-Kapazität von LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/CNT 120 mAhg⁻¹. Es kann festgestellt werden, dass die Beschichtung der CNTs mit aktiven Teilchen die Entladekapazität der Komposite verbessert.

Unter den LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/CNT (20 %)-Kompositen besitzt LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/CNT die höchste Kapazität von 120 mAhg⁻¹. Die Entladekapazität bleibt in den ersten drei Zyklen konstant. Dann nimmt die Entladekapazität mit steigender Zyklenzahl ab. Nach 8 Zyklen fällt sie auf 87 % ihres Anfangswertes ab. Die Kapazitätsabnahme kann auf die Nebenreaktionen wie SEI-Bildung und Oxidationsprozesse zurückgeführt werden. Im Vergleich dazu weist die LiMn_{0.2}Fe_{0.8}PO₄/CNT-Probe eine geringere Kapazität von ca. 102 mAhg⁻¹ auf. Im 10. Zyklus sinkt die Entladekapazität rasch auf ca. 74 mAhg⁻¹ ab. Für die Messung an LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄/CNT ergibt der Entladevorgang des ersten Zyklus eine Entladekapazität von 46 mAhg⁻¹, die sich nach 9 Zyklen auf 49 mAhg⁻¹ stabilisiert. Diese Probe weist ein anderes Verhalten auf als die Proben LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/CNT und LiMn_{0.2}Fe_{0.8}PO₄/CNT. Zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens von LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄/CNT wurden die Untersuchungen der LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/CNT Komposite (x = 0; 0,4 und 0,6) anhand der elektrochemischen Impedanzspektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse von EIS werden im nächsten Abschnitt erläutert.

Im Vergleich zu den substituierten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %)-Materialien besitzt das $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ (20 %)-Komposit die geringste Entladekapazität (45 mAhg^{-1}). Dieses Verhalten kann mit dem Jahn-Teller-Effekt erklärt werden. Bei der Olivin-Probe LiMnPO_4 wirkt sich die Gitterdeformation als eine erhöhte Diffusionsbarriere aus und führt zu einer kinetischen Hemmung des Manganredoxschrittes. Der Jahn-Teller-Effekt kann durch Beschichtung mit CNTs nicht komplett kompensiert werden, weshalb eine geringe Entladekapazität der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Probe beobachtet werden kann.

In Abbildung 6.53 wird die Entladekapazität von $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) in Abhängigkeit der Zyklennummer für unterschiedliche C-Raten (C/25, C/20 und C/5) aufgetragen.

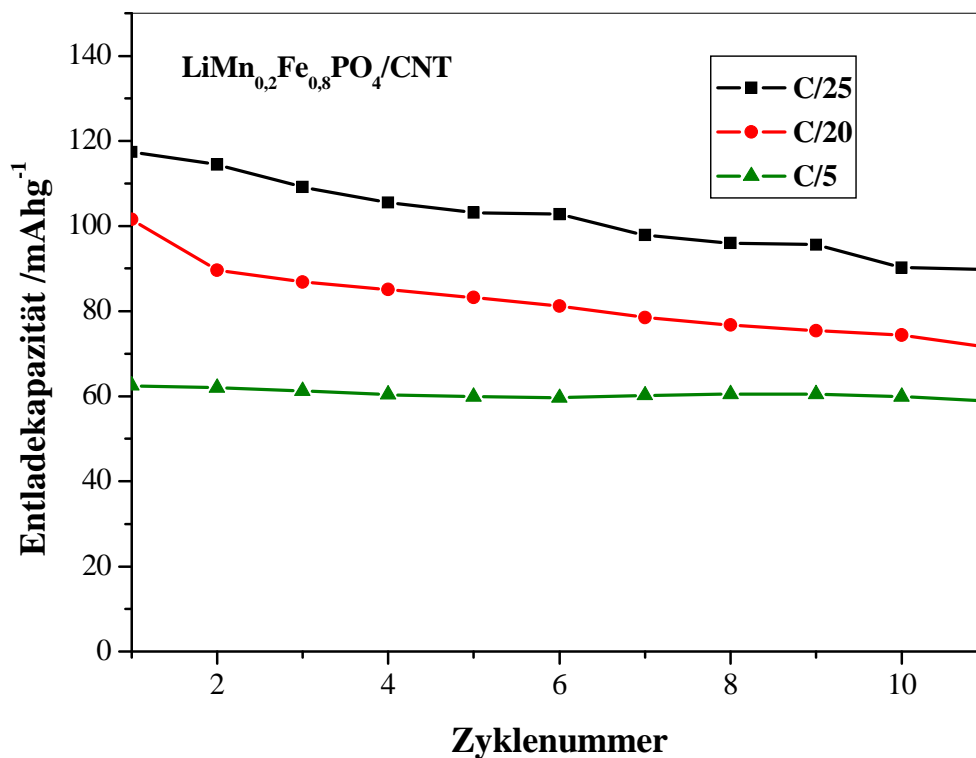


Abbildung 6.53: Die Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl für $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) bei C/25-, C/20- und C/5-Rate.

Anhand der in Abbildung 6.53 dargestellten Ergebnisse ist zu entnehmen, dass die Entladekapazität bei hoher C-Rate (C/5) am geringsten ist. Sie liegt bei 62 mAhg^{-1} . Mit steigender Zyklenzahl verringert sich die Entladekapazität nur leicht und beträgt nach Zyklieren 94 % der Kapazität im ersten Zyklus. Trotz der geringen Entladekapazität weist diese Probe beim Zyklieren mit hoher C-Rate (C/5) eine hohe Zyklenstabilität auf.

Bei C/25 besitzt die Kompositprobe die höchste Kapazität von 117 mAhg^{-1} . Allerdings nimmt die Entladekapazität dieses Komposits mit steigender Zyklenzahl ab. Bei C/25 werden nach 10 Zyklen noch 76 % ihres Anfangswertes erreicht und bei C/20 ca. 71 %. Der Kapazitätsverlust kann auf die Elektrolytzerersetzung (ab 4,6 V) und die SEI-Bildung zurückgeführt werden. In der Literatur wurde $\text{LiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{PO}_4$ von Wang *et al.* mit Hilfe einer Festkörperreaktion hergestellt. Bei der elektrochemischen Messung wurde eine Entladekapazität

von ca. 120 mAhg^{-1} bei C/10 erreicht. Ihre Probe zeichnet sich ebenfalls durch eine sehr gute Zyklenstabilität aus [153]. Dabei wurde ebenfalls festgestellt, dass die Substitution zu einer Verbesserung der elektrochemischen Aktivität führt.

Die Ergebnisse der Impedanzmessungen der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %)-Komposite werden in Abbildung 6.54 dargestellt. Diese EIS-Messungen wurden nach der galvanostatischen Messung (C/20) durchgeführt.

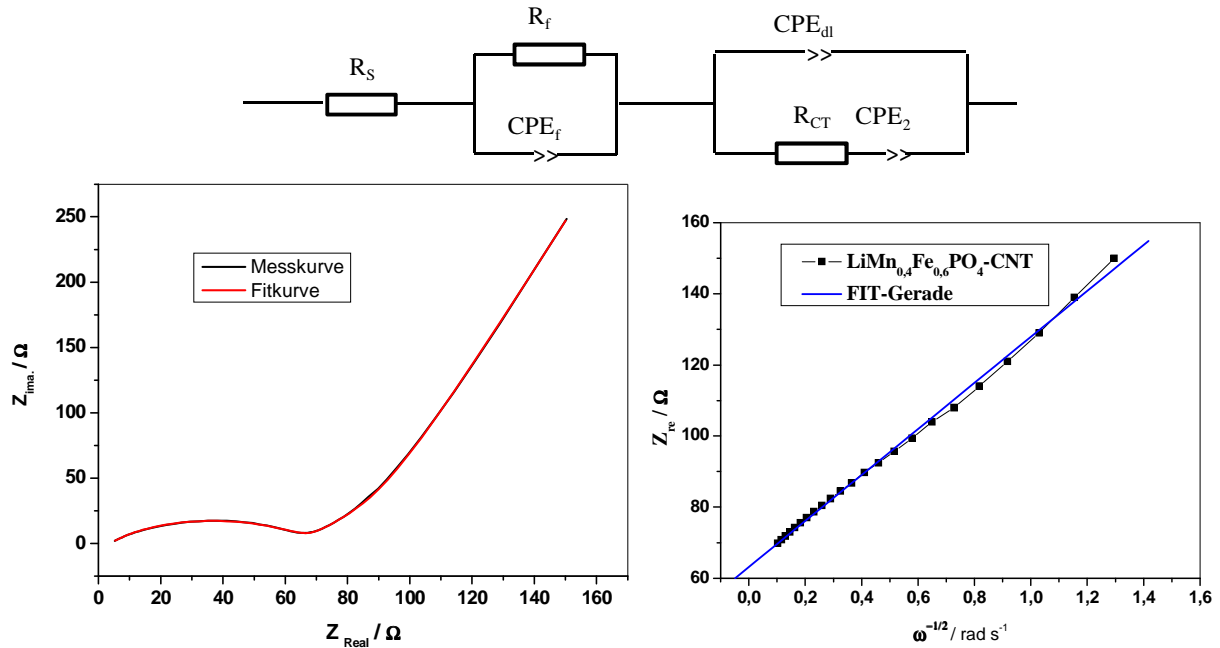


Abbildung 6.54: (a) Nyquist-Plot von $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$, (b) Z_{real} als Funktion von $\omega^{-1/2}$ im niedrigen Frequenzbereich.

Abbildung 6.54-a stellt die Nyquist-Plots von $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ dar. In den Nyquist-Plots wird ein halbkreisförmiger Verlauf und eine Halbgerade erhalten. Zur Auswertung dieser Impedanz-Kurve wird ein Ersatzschaltbild verwendet, das aus den Impedanzelementen R_s , R_f , C_f , C_{dl} , R_{CT} und W_c besteht (siehe Abbildung 6.54). Aufgrund der porösen Elektrode wurde die Kapazität (C_f , C_{dl} und W_c) durch ein konstantes Phasenelement CPE (CPE_f , CPE_{dl} und CPE_2) ersetzt.

Das in Abbildung 6.54 dargestellte Impedanzspektrum kann auf drei kleinere Bereiche aufgeteilt werden, die dem Hoch-, Mittel- und Niedrigfrequenzbereich entsprechen. Im Hochfrequenzbereich besteht der Widerstand aus dem Elektrolytwiderstand und dem elektrischen Kontakt. Der Halbkreis im mittleren bis niedrigen Frequenzbereich wurde dem Charge-Transfer-Widerstand R_{ct} an der Grenzfläche zwischen dem Kathodenmaterial und dem Elektrolyten zugeordnet. C_{dl} beschreibt die Doppelschichtkapazität. Im höheren Frequenzbereich kann der Widerstand R_f dem Lithium-Ionen-Transferprozess (SEI-Grenzschicht) zugeordnet werden [51]. Das Warburg-Element W_c kann mit der Diffusion von Lithium in Festkörper korreliert werden. Im Hochfrequenzbereich ist diese Impedanz relativ klein, nimmt aber mit abnehmender Frequenz stark zu. In Tabelle 6.23 sind die Fit-Werte der Widerstände und der Faktoren von konstanten Phasenelementen

zusammengefasst. Die Anpassungskurve (Fit-Kurve) an die Messdaten wurde dabei mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 6.54 ermittelt.

Tabelle 6.23: Fit-Werte der Impedanzparameter bei der Verwendung des Ersatzschaltbildmodells für $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$.

Probe	$\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$	$\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$	$\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$
OCV / V	3,26	2,6	3,67
R_s / Ω	3,77	2,6	4,70
R_f / Ω	18,7	2,21	409,9
$\text{CPE}_f\text{-T} / \text{F}$	0,0087	$5,57 \cdot 10^{-9}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$
$\text{CPE}_f\text{-P}$	0,72	0,0066	0,52
$\text{CPE}_{dl}\text{-T} / \text{F}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$
$\text{CPE}_{dl}\text{-P}$	0,62	0,57	1,24
R_{CT} / Ω	65,1	11,06	57,38
$\text{CPE}_2\text{-T}$	0,006	0,0062	0,0017
$\text{CPE}_2\text{-P}$	0,84	0,79	0,74

Der Warburg-Koeffizient lässt sich durch folgende Gleichung berechnen:

$$\sigma = \frac{-Z_{re}}{\omega^{1/2}} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Durch die Auftragung von Z_{re} gegen $\omega^{-1/2}$ im niedrigen Frequenzbereich ergibt sich aus der Geradensteigung der Warburg-Koeffizient σ (siehe Abbildung 6.54-b). Für $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ liegt der Warburg-Koeffizient bei $64,26 \Omega \text{ s}^{-1/2}$.

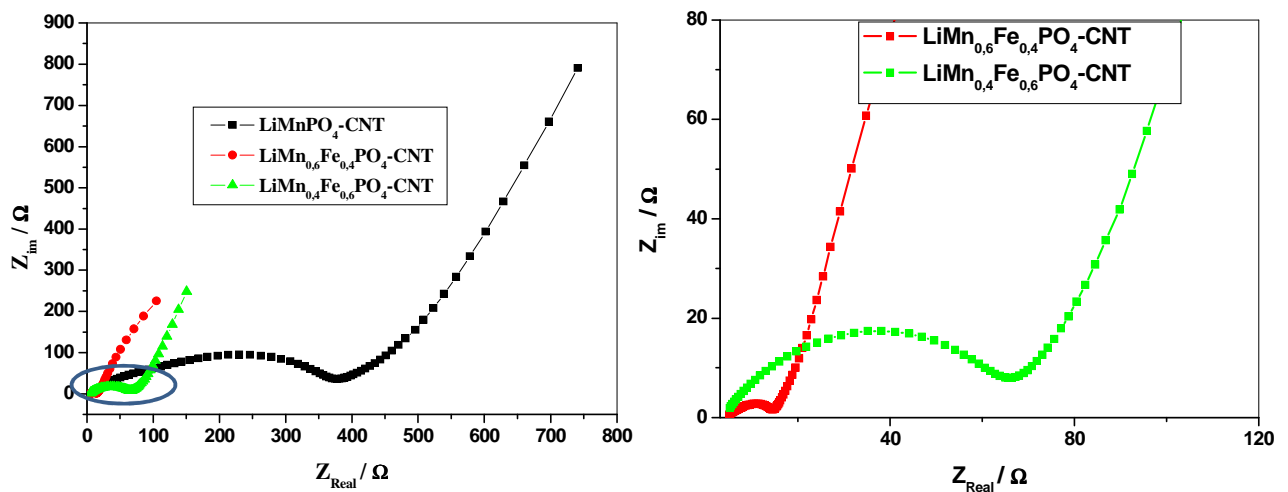


Abbildung 6.55: Nyquist-Kurven von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$, $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ und $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (rechts) sowie Nyquist-Kurven von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ und $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (links).

Die Messungen der Impedanzen für $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ haben für alle Proben einen ähnlichen Kurvenverlauf ergeben. Die Halbkreise besitzen jedoch unterschiedliche Radien und dementsprechend sind die Halbgeraden etwas verschoben. Im Vergleich zu $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ und $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ hat der Halbkreis von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ einen deutlich größeren Radius. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Substitution des Mangans durch Eisen die elektrische Leitfähigkeit der Komposite stark beeinflussen kann. Eine Substitution durch Eisen führt zuerst zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$, daher sind die Widerstände (R_s , R_f und R_{CT}) von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ geringer als die von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$. Eine weitere Substitution durch Eisen verschlechtert die elektrische Leitfähigkeit, somit sind die Widerstände von $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ deutlich höher als die von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (siehe Abbildung 6.55 rechts). Zhao *et al.* untersuchten die elektrische Leitfähigkeit der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ -Reihe anhand von EIS-Messungen [154]. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass der Charge-Transfer-Widerstand von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{C}$ am geringsten ist. Weiterhin ist sein Diffusionskoeffizient am größten ($5,24 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Die hohe elektrische Leitfähigkeit von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe ist eine mögliche Erklärung der besonders hohen elektrochemischen Performance (siehe Abbildung 6.52). Z. Li *et al.* berichteten, dass eine Beschichtung der Aktivmaterialien mit Kohlenstoff zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. zur Abnahme des Charge-Transfer-Widerstandes führt [155]. Ebenfalls wurde der Einfluss der kurz- und langkettigen Kohlenstoffquelle auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht.

6.6.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss auf die strukturelle Morphologie und elektrische Aktivität bei der Substitution von Mangan durch Eisen untersucht. Basierend auf den durchgeführten Experimenten und Analysen lassen sich die im Folgenden aufgelisteten Erkenntnisse zusammengefasst:

- Die Ergebnisse der STA-Analyse lassen darauf schließen, dass die Phase ab einer Temperatur von ca. 500 °C stabil bleibt. Daher wurde in dieser Arbeit eine Temper-Temperatur von 500 °C für die Synthese der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite ausgewählt.
- Alle Reflexe der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kompositmaterialien können der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden. Es können keine Nebenphasen beobachtet werden. Die Reflexe von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ verschieben sich mit zunehmendem Mangananteil zu kleineren 2θ -Werten.
- Die Partikel von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$ haben eine durchschnittliche Länge von 1 μm und erscheinen in Form ungleichmäßig geformter Agglomerate. Bei dem $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposit lassen sich einzelne stäbchenförmige Partikel mit einer Länge von 500-700 nm erkennen.
- Bei dem $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposit handelt es sich um Agglomerate stäbchenförmiger Partikel mit einer inhomogenen Oberflächenstruktur. Außerdem können die primären Partikel beobachtet werden, deren Größe im Bereich von 40-100 nm liegen. Für jede Probe ist am Rand der sekundären Partikel eine etwa 5 nm dicke amorphe Kohlenstoff-Schicht feststellbar.

- XPS-Detailspektrum von Eisen zeigen, dass zwei Hauptkomponenten ($\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{1/2}$) mit ihren Satelliten beobachtet werden können. Der Hauptpeak $\text{Fe}2p_{3/2}$ und der dazugehörige Satellit werden bei 710 eV und 715 eV beobachtet. Diese sind charakteristisch für Fe^{2+} -Ionen. Die anderen Emissionen ($\text{Li}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Mn}2p$, $\text{P}2p$, und $\text{C}1s$) sind vergleichbar zu denen des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposits.
- Die zykovoltammetrischen Untersuchungen zeigen, dass im Spannungsbereich von 3-4,7 V zwei Oxidations- und Reduktionspeaks auftreten, die auf die Redoxprozesse von Eisen und Mangan zurückgeführt werden können. Die Redox-Peaks von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ liegen bei etwa 3,6 und 3,4 V gegen Li/Li^+ . Die Redox-Peaks zwischen 4,3 und 3,9 V beschreiben die Oxidations- und Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares. In Tabelle 6.24 sind die Potentiale der Oxidations- und Reduktionspeaks zusammengefasst.

Tabelle 6.24: Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kathodenmaterialien.

Materialien	Nummer des Zyklus	Potential ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) / V		Potential ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) / V	
		Oxidation	Reduktion	Oxidation	Reduktion
<u>$\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNT}$</u>	1. Zyklus	3,63	3,40	4,25	3,90
	2. Zyklus	3,64	3,41	4,33	3,89
	Ab 3. Zyklus	3,63	3,40	4,30	3,89
<u>$\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$</u>	1. Zyklus	3,63	3,38	4,19	3,90
	2. Zyklus	3,59	3,39	4,19	3,90
	Ab 3. Zyklus	3,56	3,42	4,17	3,93
<u>$\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$</u>	1. Zyklus	3,62	3,32	4,18	3,91
	2. Zyklus	3,57	3,31	4,16	3,90
	Ab 3. Zyklus	3,57	3,30	4,17	3,89
<u>$\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$</u>	1. Zyklus	3,67	3,21	4,20	3,85
	2. Zyklus	3,55	3,33	4,05	3,92
	Ab 3. Zyklus	3,53	3,35	4,05	3,93

- Bei C/20 liegt die Entladekapazität des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposits bei ca. 120 mAhg^{-1} . Die Entladekapazität der untersuchten Komposite ist in Tabelle 6.25 zusammengefasst.

Tabelle 6.25: Entladekapazität der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite bei C/20.

Kompositmaterialien	Entladekapazität des ersten Zyklus bei C/20 / mAhg^{-1}
$\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CB}$	35,9
$\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$	120
$\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$	46
$\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$	102
LiMnPO_4	23

- Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass eine Substitution durch Eisen zuerst zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Somit sind die Widerstände (R_s , R_f und R_{CT}) von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ geringer als die von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$. Im Gegensatz dazu verschlechtert eine weitere Substitution durch Eisen die elektrische Leitfähigkeit, wodurch die Widerstände von $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ deutlich höher als die von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ sind.

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass eine Substitution von Mangan durch Eisen die Batterieperformance verbessert, weil die kinetische Hemmung des $\text{Mn}^{2+/3+}$ -Schrittes bei der Substitution verringert wird. Es lässt sich schlussfolgern, dass die Substitution einen positiven Einfluss auf die Batterieperformance hat.

6.7. Einfluss der Substitution durch Eisen und Cobalt

6.7.1. STA-Analyse

Um das thermische Verhalten der $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Kompositprobe zu untersuchen, wurde eine STA-Analyse durchgeführt. Die TG/DTG/DTA-Kurven sind in Abbildung 6.56 dargestellt.

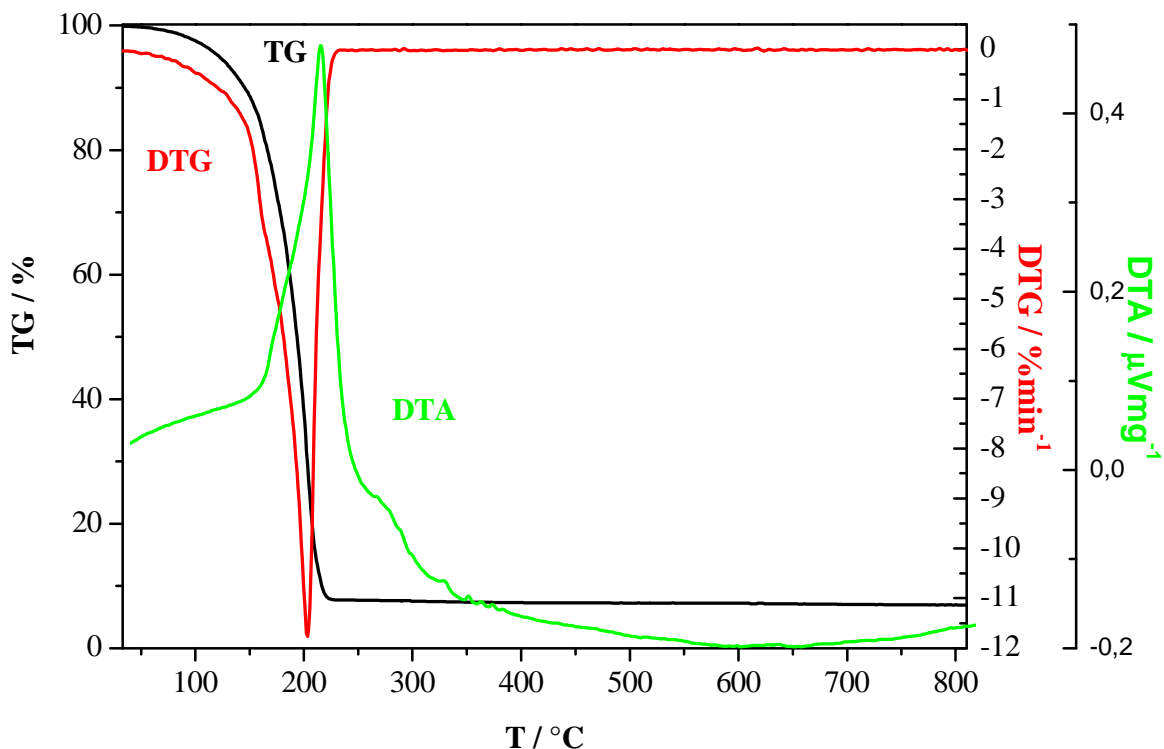


Abbildung 6.56: STA-Analyse für das $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Komposit.

Die Auswertung der TG-Kurve zeigt, dass eine starke Abnahme der Probenmasse in einem Temperaturbereich von RT bis 210 °C auftritt. Dieser Masseverlust kann mit dem Entfernen der Wassermoleküle, der thermischen Zersetzung von Acetat und Ethylenglykol begründet werden. Bei Betrachtung der ersten Ableitung der TG-Kurve ist ersichtlich, dass das Minimum bei ca. 200 °C liegt. Der Kurvenverlauf der DTA zeigt sowohl einen endothermen Peak bei 206 °C als auch einen exothermen Peak bei ca. 600 °C. Der endotherme Peak mit einem Maximum bei 206 °C kann der Zersetzung der Acetat-Precursors zugeordnet werden, während der exotherme Peak die Phasenumwandlung der Probe in die orthorhombische Struktur beschreibt. Ab 600 C bleibt die Masse der Probe stabil.

Im Vergleich zur $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Probe zeigt das $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Komposit-Kathodenmaterial ein ähnliches thermisches Verhalten (siehe Abbildung 6.59).

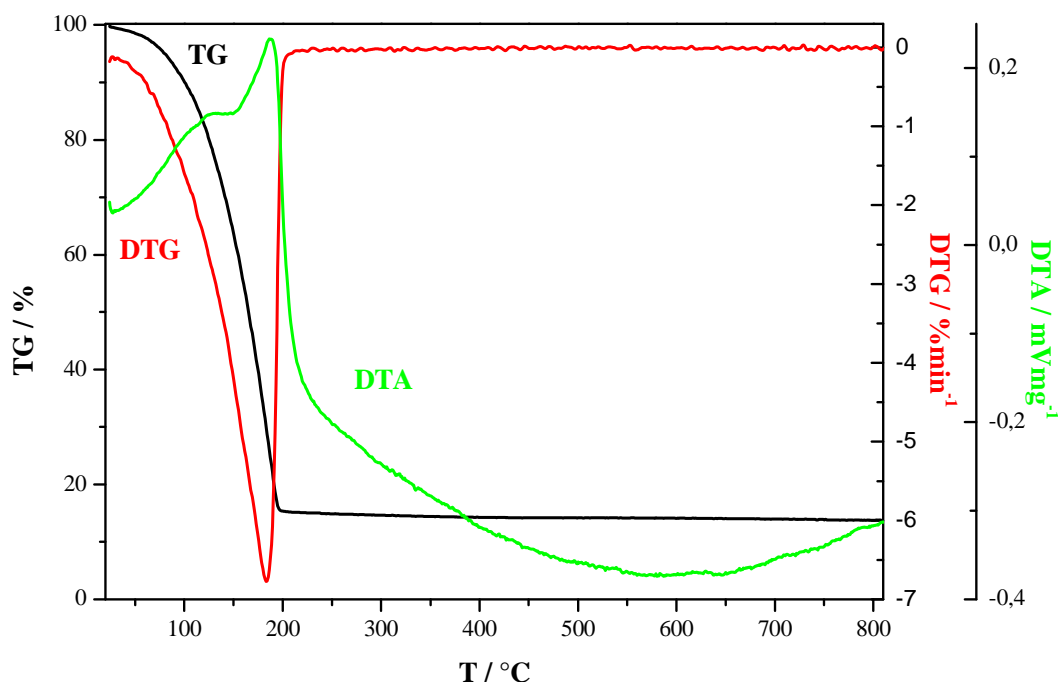


Abbildung 6.57: STA-Analyse für $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$.

Aus der TG-Messung kann ein starker Massenverlust bis 200 °C von mehr als 84 % abgelesen werden. Bei der DTG-Kurve kann ein Minimum bei ca. 190 °C beobachtet werden. Der Massenverlust kann auf das Entfernen von Wasser und die Zersetzung von Ethylenglykol und Acetat zurückgeführt werden. Bei der DTA-Kurve ist das Minimum bei 185 °C erkennbar. Der Kurvenverlauf der DTA zeigt neben zwei endothermen Peaks bei 130 °C und 185 °C einen exothermen Peak mit einem Minimum bei 580 °C, welcher der Phasenumwandlung der Probe in die orthorhombische Struktur entspricht. Danach bleibt die Probe bis zu einer Temperatur von 810 °C stabil.

6.7.2. Strukturanalyse

Zunächst werden die $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Komposite mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die zugehörigen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 6.58 dargestellt.

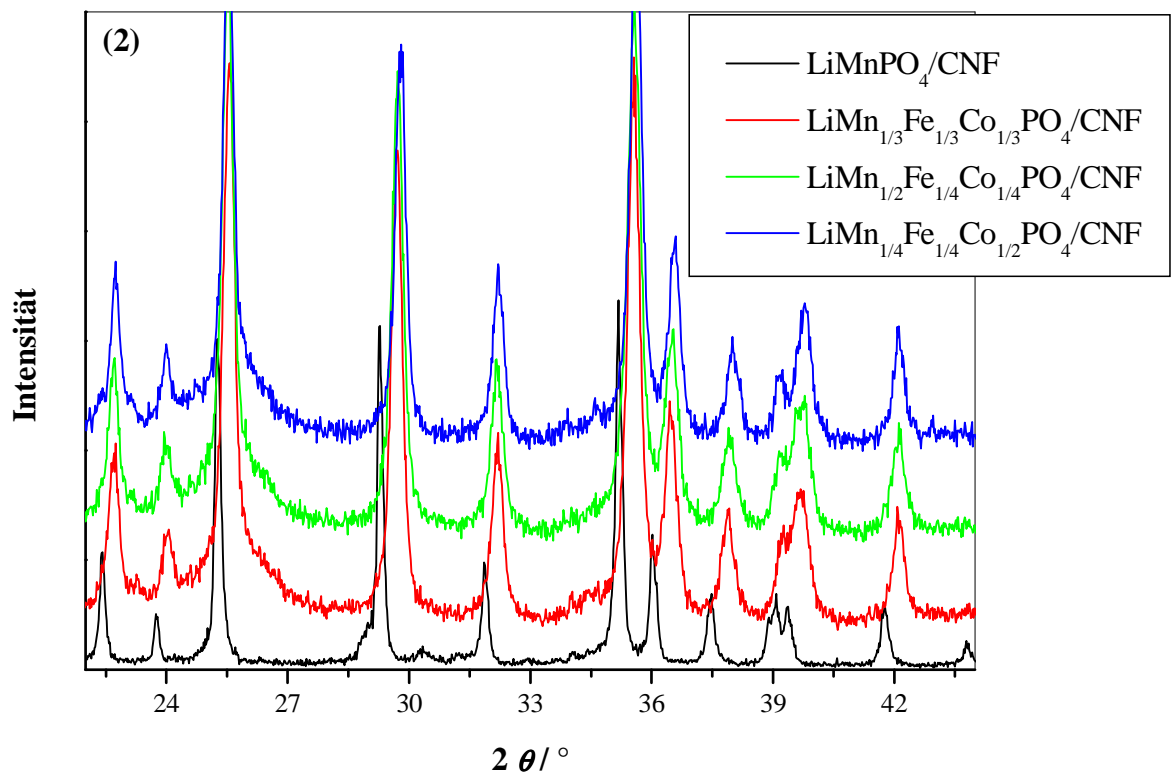
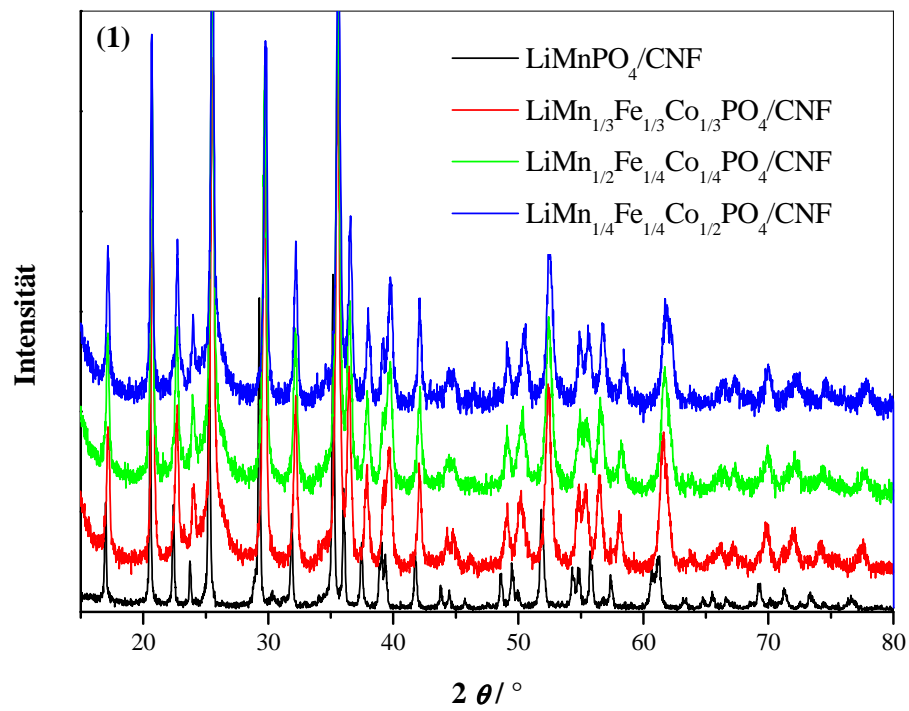
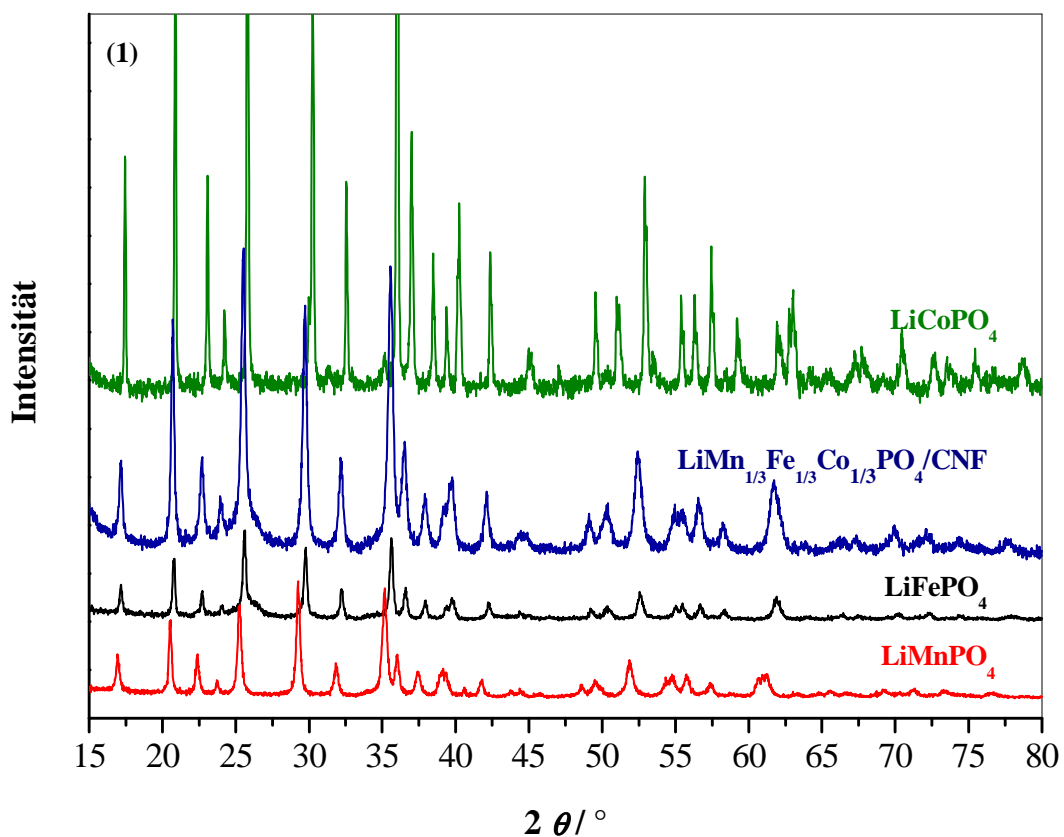


Abbildung 6.58: Röntgendiffraktogramme der $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite bei 500 °C im Vergleich mit der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Kompositprobe: (1) Die gesamte Aufnahme und (2) Aufnahme im 2θ -Bereich von 22-44 °.

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme ist ersichtlich, dass die Reflexe der $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite ein typisches Reflexmuster zeigen und die zugehörigen Reflexe der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden können. Diese Proben sind sehr phasenrein. Bei diesen ternären Kompositen kann ebenfalls eine Reflexverschiebung beobachtet werden. Die Reflexe der Komposite verschieben sich hin zu größeren 2θ -Werten mit abnehmendem Mangengehalt. Bei der Substitution des Mn^{2+} durch Fe^{2+} und Co^{2+} verändern sich die Gitterkonstanten, die die Ursache für die Reflexverschiebung sein könnte. Da Mn^{2+} größer als Fe^{2+} und Co^{2+} ist, sind die Gitterkonstanten der substituierten Komposite kleiner und somit schrumpfen die zugehörigen Zellvolumina. Weiterhin zeigen die Röntgendiffraktogramme keine Überlagerung der Reflexe, diese deutet auf das Vorliegen ternärer, homogener Mischreihen hin. Y. Park *et al.* synthetisierten $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ mit Hilfe einer Festkörperreaktion und erhielten eine reine Phase, deren Reflexe der Olivin-Phase zugeordnet werden können [10]. Sie berechneten die Gitterkonstanten der Pulverprobe mit Hilfe der Scherrer-Gleichung und konnten feststellen, dass diese berechneten Werte sehr nah an den Gitterparametern der LiMnPO_4 -Probe liegen. Abbildung 6.59 zeigt den Vergleich der Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe und Co}$).



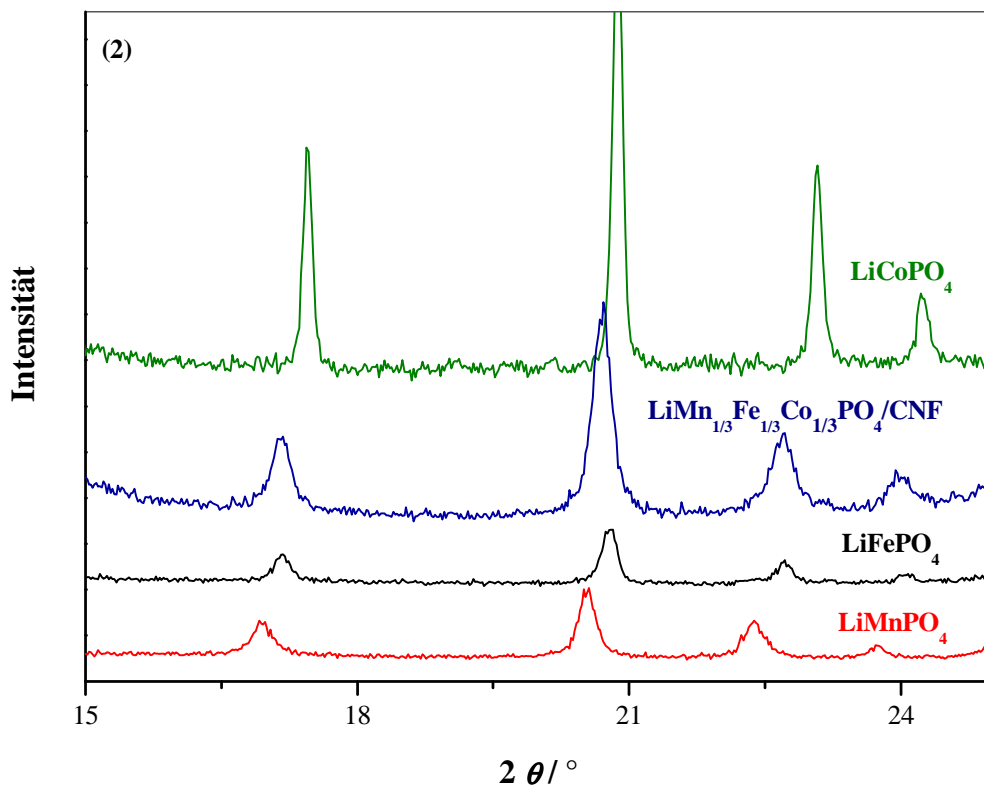


Abbildung 6.59: Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ und Co): (1) Die gesamte Aufnahme und (2) Vergrößerung der XRD-Aufnahme im 2θ -Bereich von $15 - 25^\circ$.

Anhand der in Abbildung 6.59 dargestellten Röntgendiffraktogramme kann festgestellt werden, dass das $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposit kristallin ist. Im kompletten Untersuchungsbereich können die Reflexe der $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Probe einphasig mit der orthorhombischen $Pnma$ -Raum Gruppe beschrieben werden. Ein Vergleich der Diffraktogramme zeigt sowohl unterschiedliche Intensitäten der Reflexe als auch eine Verschiebung der Reflexe. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten bzw. Zellvolumina aufgrund der verschiedenen Ionengröße sind Ursachen für die Verschiebung der Reflexe. Gwon *et al.* berichteten ebenfalls von einer Reflexverschiebung der $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ -Probe [156].

In Abbildung 6.60 sind REM-Aufnahmen von $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) dargestellt, die in der Sol-Gel-Synthese jeweils unterschiedliche Partikelgrößen ausgebildet haben.

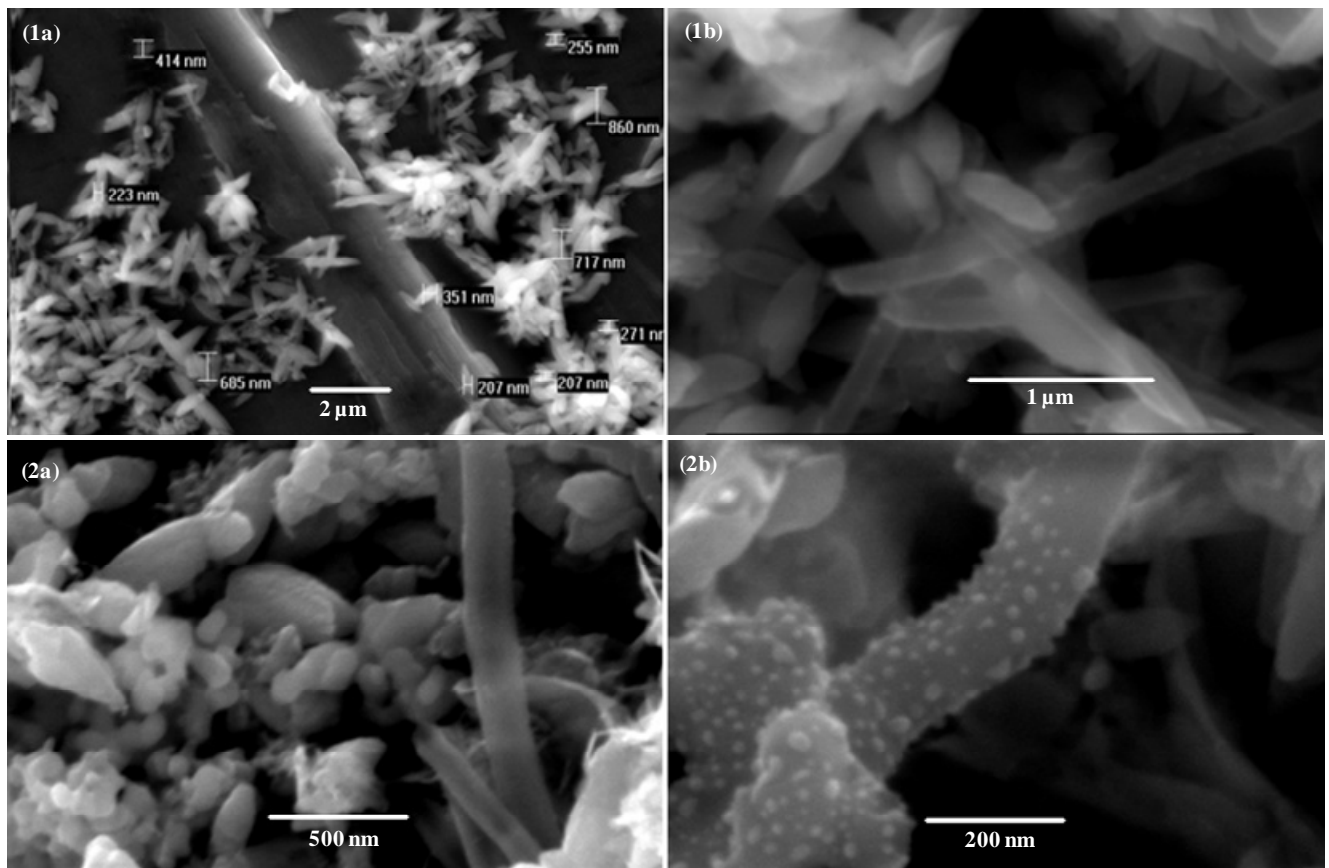


Abbildung 6.60: REM-Aufnahmen von (1) $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) und (2) $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %).

Anhand der REM-Aufnahmen kann festgestellt werden, dass die Partikelmorphologie und Kristallitgröße sehr stark von der Substitution beeinflusst werden. Für die Probe $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ ist eine Anhäufung von plättchenförmigen Nanopartikel mit einer Länge von weniger als 900 nm zu erkennen. Ihre Verteilung ist nicht homogen (siehe Abbildung 6.60-1). Neben den Agglomeraten sind die Kohlenstoff-Nanofaser mit den Nanopartikeln beschichtet.

Die Ergebnisse der REM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikel des $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Komposits über große Bereiche ungleichmäßig verteilt sind und auch dazu tendieren, sich zu Agglomeraten zusammen zu lagern (siehe Abbildung 6.60-2a). Weiterhin ist ersichtlich, dass die entstandenen Nanopartikel unter 10 nm im Durchmesser sind und sich auf die CNFs verteilen (siehe Abbildung 6.60-2b). Die TEM-Aufnahmen von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) sind in Abbildung 6.61 dargestellt.

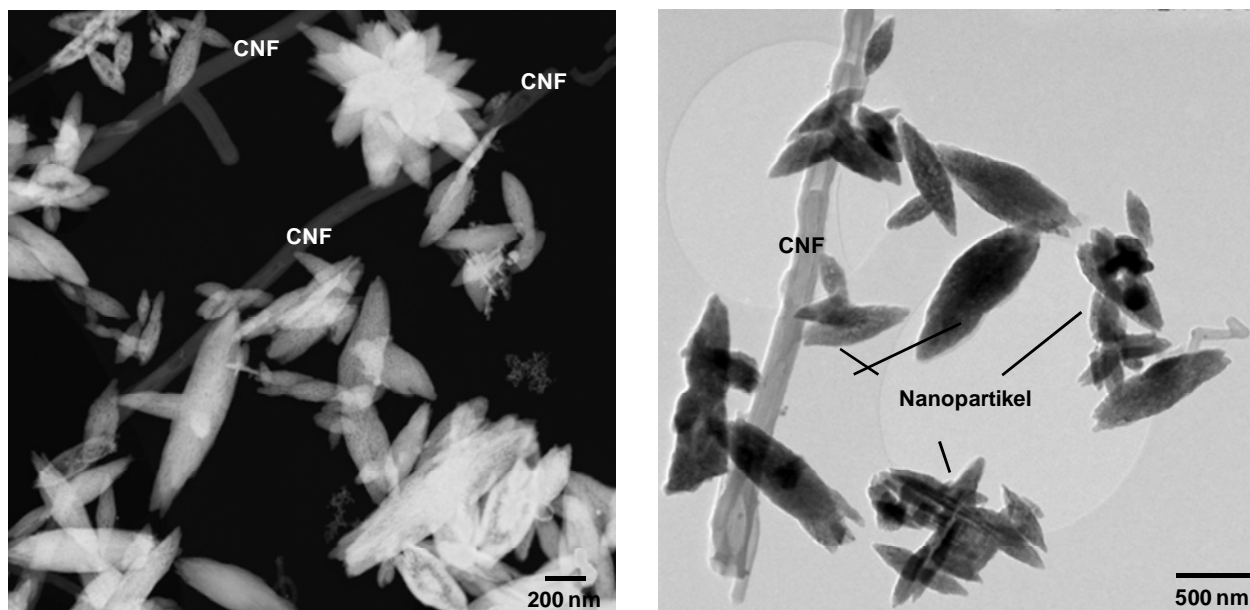
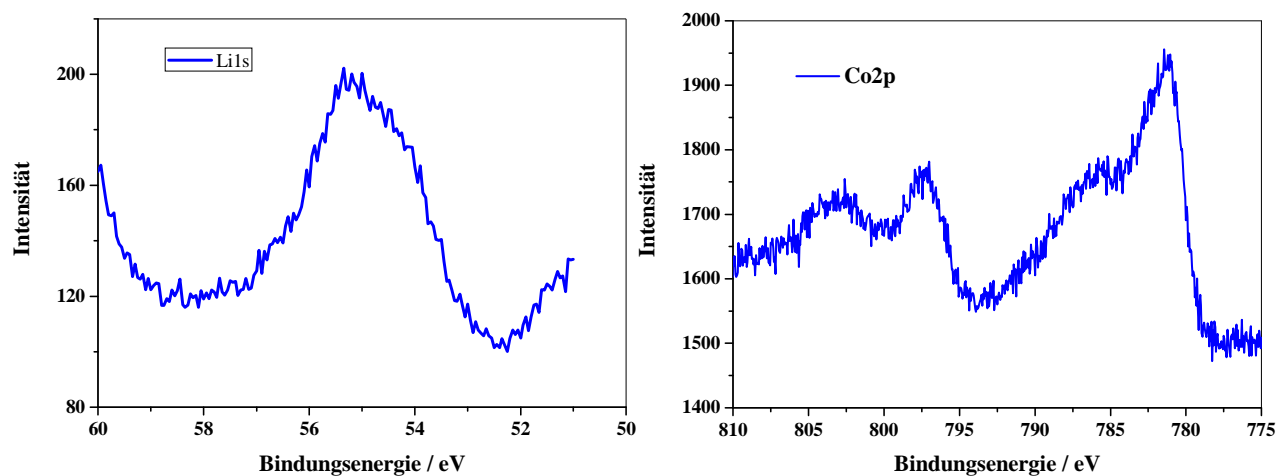


Abbildung 6.61: TEM-Aufnahmen der $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositprobe.

Bei diesem Kompositpulver handelt es sich um Agglomerate mit einer inhomogenen Oberflächenstruktur. Außerdem können plättchenförmige Nanopartikel beobachtet werden, deren Größe im Bereich von 100-700 nm liegen. Mittels EDX-Messung kann das Verhältnis Mn:Fe:Co bestimmt werden. Dieses Verhältnis liegt bei 1:1:1 und bleibt nahezu konstant. Weiterhin finden sich Nanopartikel der Cobaltoxide und Cobalt-Eisen-Oxide, die vermutlich durch Verunreinigung mit Umgebungsluft entstanden sind. Die Kohlenstoff-Fasern sind lang und zum Teil mit den Nanoteilchen beschichtet. Da der Kohlenstoffgehalt gering ist, ist die Beschichtung sehr dünn.

In Abbildung 6.62 werden die XPS-Detailspektren von Lithium, Cobalt, Mangan, Eisen, Phosphor, Sauerstoff und Kohlenstoff Nanofaser für das $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Material dargestellt.



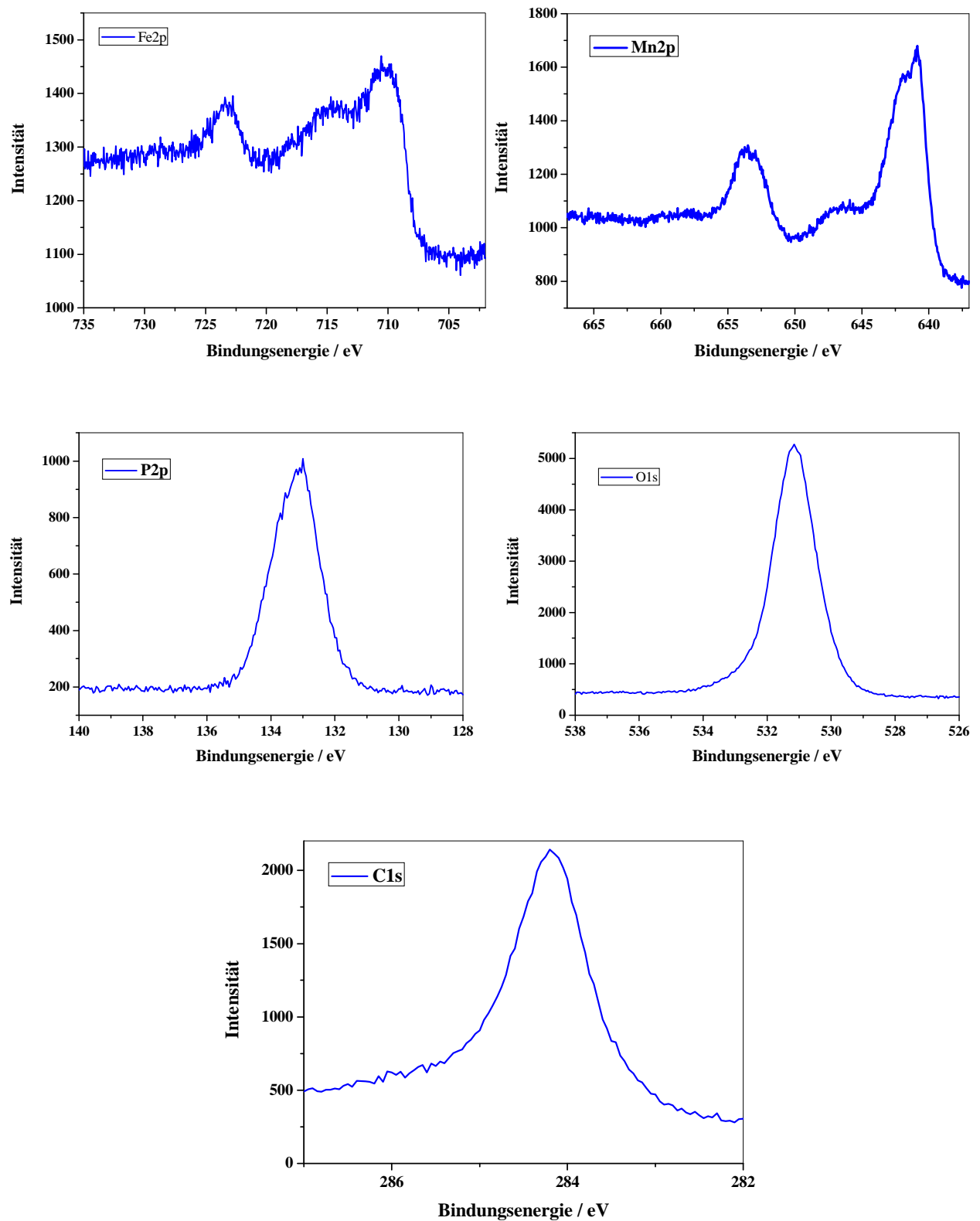


Abbildung 6.62: XPS-Detailspektren von Lithium, Cobalt, Mangan, Eisen, Phosphor, Sauerstoff und Kohlenstoff für die $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Probe.

Die Messung des Li1s-Bereichs zeigt ein breites Signal bei 55 eV. Der Peak für Lithium liegt bei 54 eV. Durch den Kontakt mit Luft bilden sich Lithium-Oxid, Lithium-Hydroxid und Lithium-Carbonat an der Oberfläche des Kompositmaterials [108, 110, 137]. Die Fe3p-Emission liegt bei 56 eV, daher kommt es zur Überlappung mit dem Li1s-Signal, so dass ist eine Qualifizierung des Li1s-Signals durch die Überlappung mit dem Fe3p-Peak erschwert ist [137].

Bei 133 eV kann die P2p-Emission beobachtet werden. Diese ist charakteristisch für die Phosphat-Gruppe [157, 158]. Im Detailspektrum des Sauerstoffs tritt ein asymmetrischer Peak im Bereich von 529-533 eV auf, der der Olivinphosphat-Gruppe, der C=O und der C-O-Gruppe zugeordnet werden kann [108, 112].

Die zwei Hauptpeaks des Co2p können bei 797 und 781 eV beobachtet werden. Die Bindungsenergien der Hauptpeaks sind charakteristisch für Co^{2+} . Dies stimmt mit den Literaturergebnissen überein [112, 119]. Die $\text{Mn}2p_{3/2}$ - und $\text{Mn}2p_{1/2}$ -Hauptemissionen können bei 642 und 653,8 eV beobachtet werden. Der Energieabstand von dem Hauptpeak $\text{Mn}2p_{3/2}$ und seinem Satellit beträgt 5,1 eV und wird mit Mn^{2+} -Ionen korreliert [119]. Das Detailspektrum des Eisens besteht aus den zwei Hauptkomponenten ($\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{1/2}$) und ihren Satelliten. Der Hauptpeak $\text{Fe}2p_{3/2}$ und der dazugehörige Satellit liegen bei 710 eV und 715 eV. Die Bindungsenergie des Hauptpeaks und des zugehörigen Satelliten ist charakteristisch für Fe^{2+} . Das stimmt mit den Literaturergebnissen überein [5, 119, 137]. Die asymmetrische C1s-Peak liegt bei 284,5 eV und wird vom CNF und zu geringeren Anteilen durch C-O und C=O dominiert [110].

Durch Anwendung der Gl. 5.7 kann die stöchiometrische Zusammensetzung der Kathodenmaterialien bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 6.26 zusammengestellt.

Tabelle 6.26: Stöchiometrische Zusammensetzung der Kathodenmaterialien.

Probe	Li	Mn	Fe	Co	Ni	P	O	C
LiNiPO₄	0,61	-	-	-	1	0,81	3,6	-
LiMnPO₄/CNT (10 %)	0,56	1				0,96	3,96	3,81
LiMnPO₄/CNF (50 %)	< 0,1	1				0,98	3,82	9,58
LiMn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4}PO₄/CNF (20 %)	0,38	0,5	0,38	0,38	-	1,19	5,15	4,53

Beim Lithium-Nickel-Phosphat-Pulver ergibt sich eine annähernd stöchiometrische Zusammensetzung mit leichtem Lithium-, Phosphor- und Sauerstoff-Mangel. Bei der LiMnPO₄/CNT (10 %) Probe liegt das Mn zu Sauerstoff Verhältnis bei 1:3,96, was sehr nah am gewünschten Verhältnis (1:4) ist. Außerdem beträgt Mn:P-Verhältnis 1:0,96. Der Überschuss an Kohlenstoff-Nanoröhrchen kann durch die inhomogene Verteilung in dieser Probe (siehe REM-Aufnahme, vgl. Abbildung 6.16) zurückgeführt werden. Wie die LiMnPO₄/CNT (10 %)-Probe weist LiMnPO₄/CNF (50 %) einen geringen Mangel an Phosphor und Sauerstoff auf. Bei dieser Probe errechnet sich aber ein höherer Kohlenstoff-Überschuss.

Bei der $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Kompositprobe liegt das Fe:Co-Verhältnis genau bei 1:1 und das Mn:Co-Verhältnis bei 1,31. Weiterhin liegt das Mn zu Sauerstoff Verhältnis bei 1:10,3.

6.7.3. Elektrochemische Charakterisierung

Für die Charakterisierung von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) musste der Spannungsbereich erhöht werden, damit Redoxaktivitäten aller einzelnen Komponenten zu beobachten sind. Die Zyklovoltammogramme der untersuchten $\text{LiMn}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Kompositprobe sind in Abbildung 6.63 dargestellt.

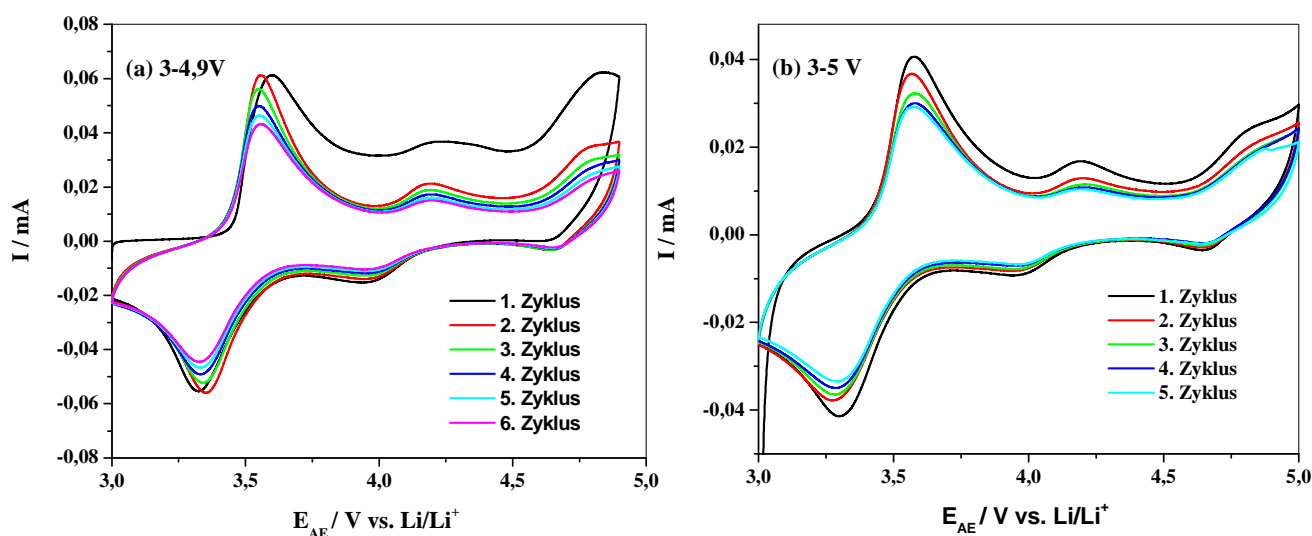
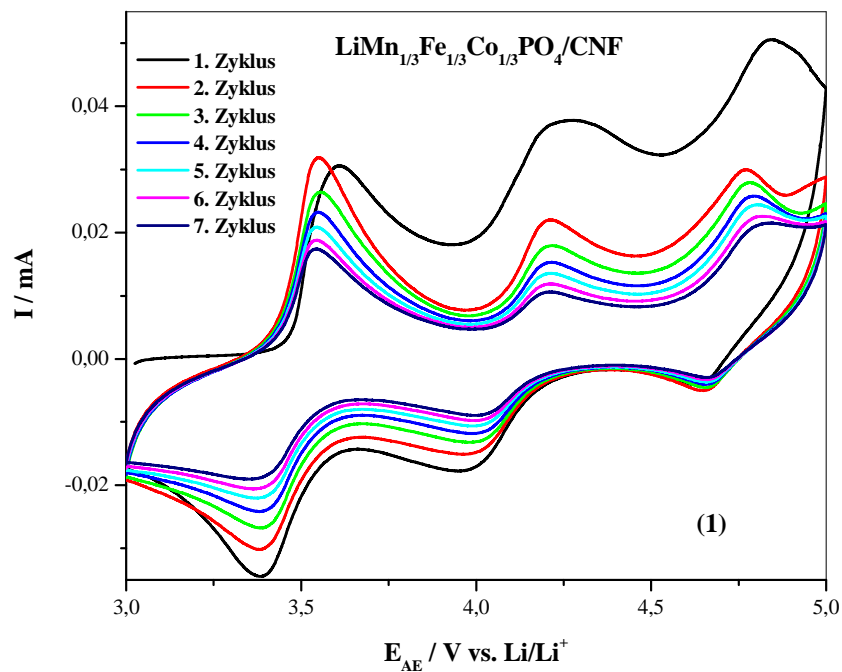


Abbildung 6.63: Zyklovoltammogramme von der $\text{LiMn}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Probe in den Potentialbereichen von: (a) 3 bis 4,9 V und (b) 3 bis 5,0 V.

In Abbildung 6.63-a ist die mittels Zyklovoltammetrie ermittelte Stromstärke für die ersten sechs Zyklen in Abhängigkeit des Zellpotentials E_{AE} gezeigt. Das erste Maximum bei der Oxidation im ersten Zyklus liegt bei 3,6 V. Bei der weiteren Oxidation treten zwei weiteren Strom-Maxima bei ca. 4,2 und 4,83 V auf. Nach Erreichen der oberen Spannungsgrenze von 4,9 V wurde die angelegte Spannung mit derselben Vorschubgeschwindigkeit verringert, so erscheinen bei 4,6; 3,9 und 3,3 V die Stromminima mit unterschiedlichen Intensitäten. Die Strom-Maxima bzw. -Minima von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ liegen zwischen 3,6 und 3,3 V gegen Li/Li^+ . Die Redox-Peaks bei 4,2 und 3,9 V beschreiben die Oxidations- und Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares. Im Vergleich dazu liegen die Redox-Peaks des $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ -Redoxpaares höher bei etwa 4,8 und 4,6 V gegen Li/Li^+ . Anschließend kann festgestellt werden, dass die Lage der $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ -Redoxpaare mit den Literaturergebnissen übereinstimmt [10, 159]. Vom ersten zum sechsten Zyklus wird eine Degradation der Stromstärke beobachtet. Die Polarisation, Differenz zwischen zwei sich entsprechenden Extrema, liegen bei ca. 280, 290 und 210 mV für die entsprechenden $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ - und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ -Redoxpaare.

Im Vergleich mit $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ (20 %) sind die Eisen-Peakpotentiale dieser Kompositprobe etwas höher. Die Cobalt-Peakpotentiale sind niedriger als die der reinen LiCoPO_4 -Olivinprobe (vgl. Abbildung 11.17). Park *et al.* beobachteten ebenfalls eine Potentialverschiebung für $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ [10]. Gwon *et al.* erklärten, dass die Verschiebung der Eisen-Redoxpotentiale auf Grund einer Erhöhung der Energiedichte erfolgt [156]. Seo *et al.* berichteten, dass die Verschiebungen auf die Ladungsumverteilung in Mischphosphaten und Veränderung der kovalenten Bindungen zwischen Übergangsmetallen und Sauerstoff zurückgeführt werden können [61]. Abbildung 6.63-b ist die Charakteristik der Redox-Peaks in einem höheren Spannungsbereich zu sehen. Dabei fällt eine Oxidation des verwendeten Elektrolyten auf. Wie bereits erwähnt, zersetzen sich die meisten kommerziell erhältlichen Elektrolyten ab etwa 4,3 V. Daher müssen neue, stabile Elektrolyten gefunden werden, um die 5 V-Olivine bzw. 5V-Komposite in Zellen zum Einsatz zu bringen. Abbildung 6.64 zeigt die Zyklovoltammogramme von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) und $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %).



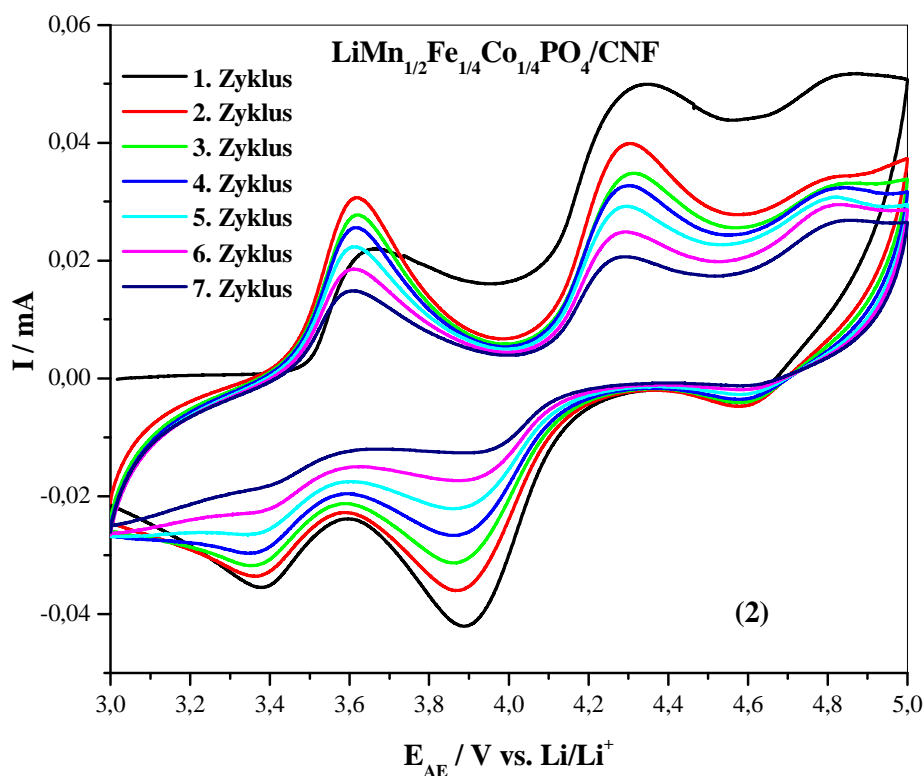


Abbildung 6.64: Zyklovoltammogramme von: (1) $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) und (2) $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %).

Anhand der in Abbildung 6.64 gezeigten Zyklovoltammogramme kann festgestellt werden, dass drei oxidative Maxima für die beiden Kompositproben bei 3,6; 4,2 und 4,8 V beobachtet werden können. Die dazugehörigen Reduktions-Peaks sind bei 3,4; 3,94 und 4,6 V zu erkennen. Außerdem ist ersichtlich, dass mit steigendem Mangengehalt die Fläche unter den Extrema von Mangan zunimmt und die Fläche unter den Extrema von Eisen und Cobalt abnimmt. Ein ähnliches Verhalten findet sich bei dem $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{PO}_4$ -Kompositmaterial. Ein Zyklovoltammogramm dieser Probe ist im Anhang in Abbildung 11.16 dargestellt.

Für die Analyse der Reversibilität von den $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ - und $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositmaterialien sind in Abbildung 6.64 die ersten sieben Zyklen abgebildet. Dabei kann eine Verschiebung der Redox-Peaks beobachtet werden. Weiterhin nimmt die Stromstärke ab. Ab einer Spannung von 4,6 V findet eine Oxidation des Elektrolyten statt [121, 144].

Im Folgenden werden die galvanostatischen Messungen an den Batterien durchgeführt, um das elektrochemische Verhalten der hergestellten $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y/\text{CNF}$ (20 %)-Proben zu untersuchen. Dabei wurden die Swagelok-Zellen mit einer Stromrate von C/10 geladen bzw. entladen. Die Potentialbegrenzung wurde zwischen 2-5 V gewählt. In Abbildung 6.65-a sind die ersten drei Lade- und Entladekurven der $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Kompositprobe dargestellt.

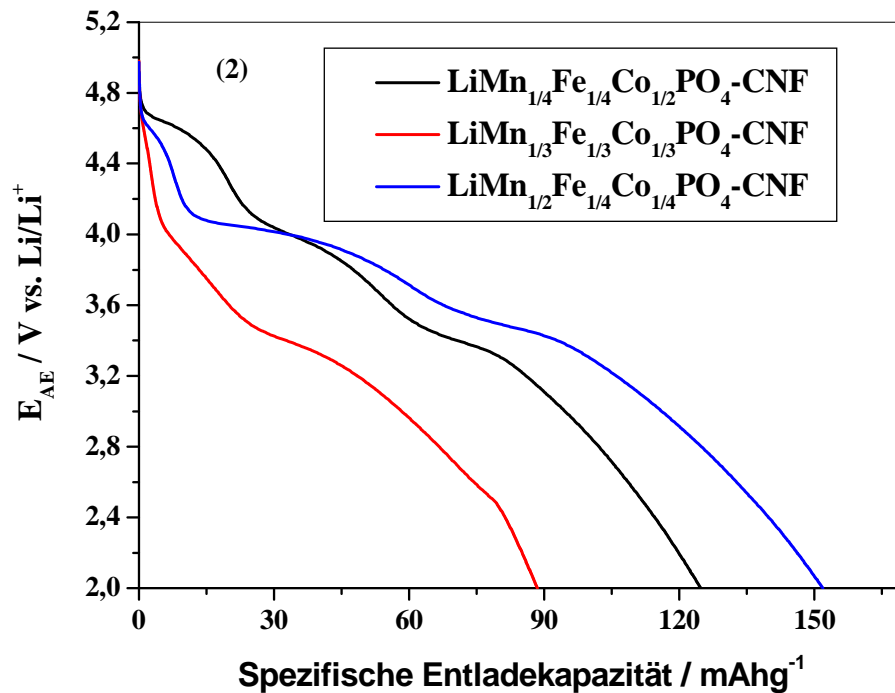
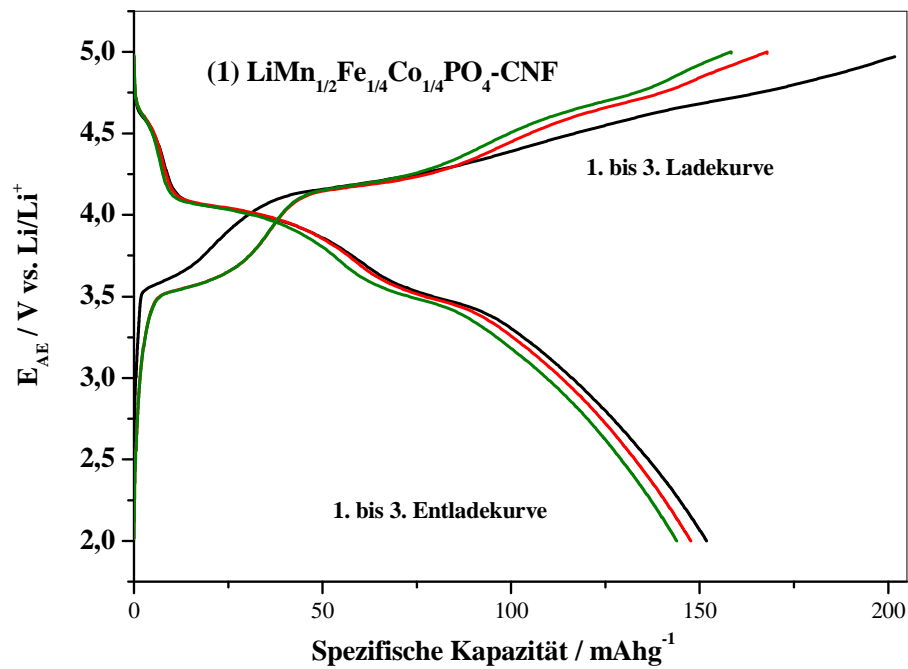


Abbildung 6.65: Lade-/Entladekurven von $\text{LiMn}_{1/2}\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) von den ersten drei Zyklen bei C/10 (1). Die erste Entladekurve von $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) bei einer C/10-Rate (2).

Abbildung 6.65-1 verdeutlicht, dass der Unterschied zwischen der Lade- und Entladekapazität hoch ist. Dies kann auf die Bildung einer Passivschicht (SEI) zurückgeführt werden. Bei dieser

LiMn_{1/2}Co_{1/4}Fe_{1/4}PO₄/CNF (20 %)-Probe kann für jedes Metall (Eisen, Mangan und Cobalt) ein separates Plateau beobachtet werden. Sowohl in den Ladekurven als auch in den Entladenkurven lassen sich drei stufenartige Abschnitte erkennen, die sich im Potentialbereich der Umsetzung des M^{2+/3+}-Oxidationsschrittes (M = Fe, Mn und Co) befinden. Die gezeigten Ladekurven zeigen ein kurzes Plateau bei etwa 3,5 V. Danach steigt die Ladekurve sehr rasch auf 3,9 V an und zeigt im weiteren Verlauf ein breites Plateau bei ca. 4,2 V. Nach diesem Plateau steigt die Spannung weiter bis auf 4,5 V an. Bei ca. 4,8 V kann ein sehr kurzes Plateau beobachtet werden. Anschließend nimmt die Spannung stark zu bis eine Spannungsgrenze von 5 V erreicht wird. In diesen Ladezyklen kann keine komplette Oxidation des Cobalts beobachtet werden.

Die Entladekurven weisen ebenfalls drei Plateaus auf. Um die Potentiale der Redoxplateaus zu bestimmen, wird dQ/dE als Funktion der Spannung aufgetragen (siehe Anhang, vgl. Abbildung 11.19). Die Potentiale der charakteristischen Redoxpeaks sind vergleichbar mit den Werten des Zyklovoltammogramms (siehe Abbildung 6.64). Es ist ebenfalls ersichtlich, dass kein Kapazitätsverlust von Eisen in LiMn_{1/2}Co_{1/4}Fe_{1/4}PO₄/CNF beobachtet werden kann und somit die Lade- / Entladeprozesse bezüglich Eisen fast reversibel sind (siehe Abbildung 6.65-1). Dagegen zeigen die Lade- / Entladeprozesse von Mangan und Cobalt in LiMn_{1/2}Co_{1/4}Fe_{1/4}PO₄/CNF einen Kapazitätsverlust. Der Verlust bei Mangan kann auf den Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt werden. Der Kapazitätsverlust von Cobalt, dessen Plateaus liegt bei ca. 4,6 V, kann durch die Oxidation des flüssigen Elektrolyten erklärt werden. Die maximale Entladekapazität für diese Probe beträgt 152 mAhg⁻¹. Die Entladekapazität nimmt in den nächsten Zyklen leicht ab und beträgt ca. 144 mAhg⁻¹ im dritten Zyklus.

Die ersten Entladenkurven von LiMn_{1/4}Fe_{1/4}Co_{1/2}PO₄/CNF, LiMn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}PO₄/CNF und LiMn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4}PO₄/CNF sind in Abbildung 6.65-2 dargestellt. In der Betrachtung des Verlaufs der ersten Entladekurve ist ein deutlicher Unterschied zu finden. In einem Spannungsbereich von 5-4,4 V ist ein starker Abfall für LiMn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}PO₄/CNF (20 %) und LiMn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4}PO₄/CNF zu finden, wobei das Plateau für die Cobaltreduktion kurz ist. Dagegen kann ein längeres flacheres Cobaltplateau für das LiMn_{1/4}Fe_{1/4}Co_{1/2}PO₄/CNF-Material beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten findet sich für das Manganplateau. Ein langes Manganplateau kann für das LiMn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4}PO₄/CNF-Komposit beobachtet werden. Für die LiMn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}PO₄/CNF-Probe ist das Eisenplateau etwas länger im Vergleich zu den anderen Kompositen. So ist die Länge der Plateaus von der Stöchiometrie der zu untersuchenden Materialien abhängig.

Der erste Zyklus der LiMn_{1/2}Fe_{1/4}Co_{1/4}PO₄/CNF-Kompositprobe liefert eine hohe Entladekapazität von 152 mAhg⁻¹. Im Vergleich mit dieser Probe ist die Entladekapazität von LiMn_{1/4}Fe_{1/4}Co_{1/2}PO₄/CNF kleiner und beträgt 124 mAhg⁻¹. Ein Vergleich der Entladekapazität der Kathodenmaterialien ergibt, dass die Entladekapazität von LiMn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}PO₄/CNF (20 %) am geringsten ist (88 mAhg⁻¹). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Entladekapazität von der Stöchiometrie der LiMn_{1-x-y}Fe_xCo_yPO₄/CNF-Kompositmaterialien abhängt. Die reine LiMnPO₄-Probe zeigt aufgrund der kinetischen Hemmung des Manganredoxschrittes Mn^{2+/3+} die geringste Kapazität (23 mAh g⁻¹). Eine Beschichtung der CNFs mit aktiven Materialien hat einen positiven Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit [9, 114, 120]. Anschließend wurde der

Effekt der Substitution durch Eisen und Cobalt auf die Komposite LiMnPO_4/C untersucht. Durch die Substitution des Mangans durch Eisen und Cobalt wird der Jahn-Teller-Effekt abgeschwächt. Dieses führt zur Verbesserung der Kinetik und somit kann die elektrochemische Aktivität erheblich gesteigert werden [59]. Dabei ist zu beachten, dass eine Oxidation des kommerziellen Elektrolyten ab einer Spannung von 4,5 V zu berücksichtigen ist. Da derzeit kein stabiles Elektrolytsystem zur Verfügung steht, ist die Untersuchung der Hochvoltmaterialien erschwert.

6.7.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Substitution von Mangan durch Eisen und Cobalt untersucht. Ziel dieser Substitution ist es, die Batterieperformance zu verbessern. Außerdem wurde der Eisen- und Cobaltanteil der Komposite variiert, um seine Effekte auf die strukturelle Morphologie und die elektrochemische Aktivität zu untersuchen. Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse lassen sich im Folgenden zusammenfassen:

- In STA-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ab 600 °C die Masse der Probe stabil bleibt. Daher wurde eine Temper-Temperatur von 600 °C für die $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite ausgewählt.
- XRD-Untersuchungen zeigen, dass die Reflexe der $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite ein typisches Reflexmuster zeigen und die zugehörigen Reflexe der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden können. Weiterhin konnten keine Nebenphasen beobachtet werden. Außerdem wurde eine Verschiebung der Reflexe beobachtet.
- Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikelmorphologie und Kristallitgröße sehr stark von der Substitution beeinflusst werden. In Abhängigkeit der Stöchiometrie bzw. vom Eisen- und Cobaltanteil wurden Partikel mit unterschiedlicher Größe ausgebildet. Weiterhin ist die Partikelverteilung inhomogen. Bei den cobaltreichen Proben sind die Partikel kleiner.
- Durch Untersuchungen anhand XPS konnte gezeigt werden, dass die zwei Hauptpeaks des Co2p bei 797 eV und 781 eV beobachtet werden können. Die Bindungsenergien der Hauptpeaks sind charakteristisch für Co^{2+} . Das Detailspektrum des Eisens ist charakteristisch für Fe^{2+} . Die anderen Emissionen (Li1s, O1s, Mn2p, P2p und C1s) sind ähnlich wie die des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposits.
- Die Untersuchungen mit der Zyklovoltammetrie zeigen, dass im Spannungsbereich von 3-5 V drei Strom-Maxima und drei Strom-Minima auftreten, die auf die Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion des $\text{Fe}^{3+/2+}$ -, $\text{Mn}^{3+/2+}$ - sowie $\text{Co}^{3+/2+}$ -Redoxpaares zurückgeführt werden können. In Tabelle 6.27 sind die Potentiale der Oxidations- und Reduktionspeaks zusammengefasst.

Tabelle 6.27: Potentiallage der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ - Komposite.

Materialien	Zyklusnummer	Potentiale ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) / V	Potentiale ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) / V	Potentiale ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) / V
$\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4$ /CNF	1. Zyklus	3,66 / 3,38	4,34 / 3,89	4,84 / 4,57
	2. Zyklus	3,62 / 3,36	4,30 / 3,87	4,82 / 4,57
	3. Zyklus	3,62 / 3,36	4,31 / 3,86	4,84 / 4,59
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ /CNF	1. Zyklus	3,61 / 3,38	4,27 / 3,96	4,84 / 4,65
	2. Zyklus	3,54 / 3,38	4,25 / 3,96	4,76 / 4,65
	3. Zyklus	3,56 / 3,39	4,22 / 3,99	4,78 / 4,65
$\text{LiMn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{PO}_4$ /CNF	1. Zyklus	3,59 / 3,31	4,24 / 3,95	4,83 / 4,63
	2. Zyklus	3,55 / 3,35	4,18 / 3,94	4,80 / 4,64
	3. Zyklus	3,54 / 3,34	4,19 / 3,96	4,83 / 4,65

- Der erste Zyklus von $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) liefert eine hohe Entladekapazität von 152 mAhg^{-1} . Die Entladekapazität der untersuchten Komposite ist in Tabelle 6.28 zusammengefasst.

Tabelle 6.28: Entladekapazität der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite.

Kompositmaterialien	Entladekapazität des ersten Zyklus bei C/10 / mAhg^{-1}
$\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$	152
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$	88
$\text{LiMn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{PO}_4/\text{CNF}$	124
LiMnPO_4	23

Die Substitution des Mangans durch Eisen und Cobalt hat einen großen Einfluss nicht nur auf die strukturelle Morphologie sondern auch auf die elektrochemische Eigenschaft der Kathodenmaterialien. Anhand der Ergebnisse lässt sich schlussfolgern, dass die Substitution eine erfolgreiche Strategie ist, um die Batterieperformance zu verbessern.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Anschließend wird ein Ausblick für mögliche, zukünftige Forschungsarbeit gegeben.

7.1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Präparation, Charakterisierung und Optimierung der elektrochemischen Performance von LiMnPO_4 -Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Im ersten Abschnitt dieser Arbeit werden die Sol-Gel- und die Pechini-Methode zur Darstellung von LiMnPO_4 -Olivinen vorgestellt. Die Auswahl des Synthesewegs (Sol-Gel-, Pechini-Methode) zeigt einen großen Einfluss auf die Morphologie und somit auf die elektrochemischen Eigenschaften der entsprechenden Elektrodenmaterialien. Die Untersuchung von strukturellen Eigenschaften wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, IR- und Raman-Spektroskopie durchgeführt. Außerdem wurden STA-Analysen durchgeführt, um die Zersetzungsprozesse des Gels zu analysieren und stabile Temperaturbereiche zu identifizieren. Die synthetisierten Kathodenmaterialien wurden anhand der Zyklovoltammetrie, galvanostatischen Messungen und Impedanzspektroskopie untersucht. Aus diesen Untersuchungen konnten Aussagen zur elektrochemischen Performance der jeweiligen Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien abgeleitet werden. Ausgehend von dem durch die Sol-Gel-Methode hergestellten Lithium-Mangan-Phosphat-Material wurde das Kathodenmaterialsystem auf verschiedene Arten modifiziert mit dem Ziel die elektrochemische Performance hinsichtlich der Entladekapazität zu verbessern. Abbildung 7.1 zeigt die Herstellungsmethode, Syntheseoptimierung, Charakterisierungsmethoden sowie Entwicklung der Kathodenmaterialien.

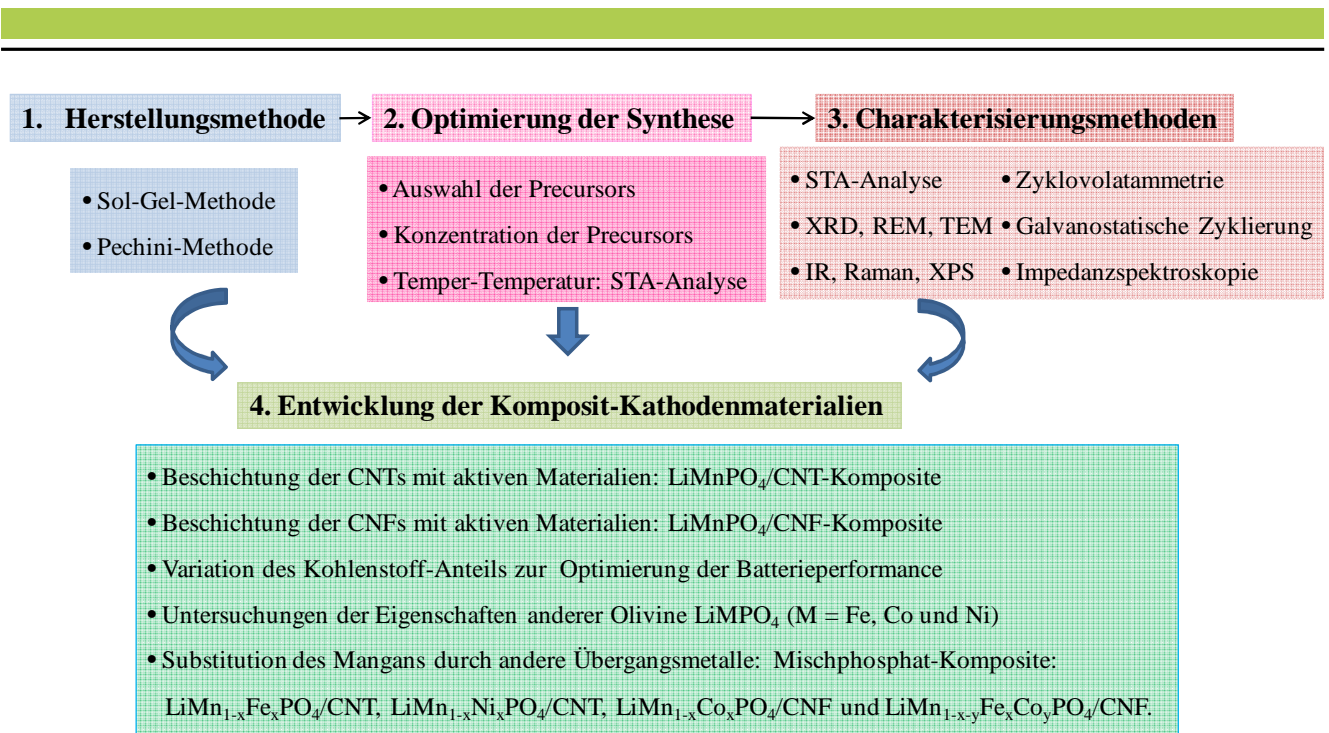


Abbildung 7.1: Schema der Strategie zur Entwicklung der Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterie.

Die Sol-Gel-Synthese wurde verwendet, um Lithium-Mangan-Phosphat herzustellen. Ebenfalls wurden Lithium-Mangan-Phosphat-Olivine durch die Pechini-Methode präpariert. Bei beiden Methoden konnten die Lithium-Mangan-Phosphat-Materialien in phasenreiner Struktur synthetisiert werden, deren Reflexe der *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden können. Da die Pechini-Methode Produkte mit höherem amorphem Kohlenstoff-Anteil herstellt, ist die Sol-Gel-Methode die bevorzugte Methode zur Synthese der Kathodenmaterialien.

Lithium-Mangan-Phosphat

- Der Vergleich der XRD-Spektren zeigt, dass die Temper-Temperatur und Konzentration der Precursors einen großen Einfluss auf die Kristallinität der Phase und somit auch auf die Partikelgröße haben. Eine höhere Temper-Temperatur und eine höhere Konzentration des Precursors führen zu einer steigenden Kristallinität der Probe. Darüber hinaus lässt sich die mittlere Partikelgröße anhand der Scherrer-Gleichung bestimmen. Bei einer Konzentration von $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ ergibt sich eine mittlere Größe von 56,6 nm.
- Untersuchungen mit der Simultanen Thermische Analyse haben gezeigt, dass bei einer Temperatur von 650°C eine Phasenumwandlung von der amorphen Phase von LiMnPO_4 in die orthorhombische Struktur stattfindet. Anschließend kann ein stabiler Temperaturbereich von $670\text{-}800^\circ\text{C}$ beobachtet werden.
- Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Lithium-Mangan-Phosphat-Proben eine nadelförmige Struktur aufweisen, wobei die Partikel ($1\text{-}2 \mu\text{m}$) in Form ungleichmäßig geformter Agglomerate erscheinen.

- Eine Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie liefert zusätzliche Informationen zu Schwingungen der Phosphat-Gruppe. (Absorptionsbanden bei 1140, 1098, 969, 451, 570 und 550 cm^{-1}).
- Bei der Raman-Spektroskopie zeigen die Raman-Banden die Streckschwingungen der Phosphat-Gruppe. Außerdem werden charakteristische Raman-Banden von amorphem Kohlenstoff beobachtet (D-Band bei 1370 cm^{-1} und G-Band bei 1579 cm^{-1}).
- Untersuchungen mittels Zyklovoltammetrie haben gezeigt, dass Lithium-Mangan-Phosphat-Proben in einem Spannungsbereich von 3-5 V eine elektrochemische Aktivität aufweisen. Die Redox-Potentiale liegen bei 4,35 V (Oxidation) und 3,78 V (Reduktion). Es resultiert eine hohe Polarisierung von ca. 570 mV. Ab einer Spannung von 4,7 V kann eine Oxidation des Elektrolyten beobachtet werden.
- Die galvanostatischen Messungen zeigen eine geringe elektrochemische Aktivität, weil diese Materialien eine schlechte Leitfähigkeit besitzen. Bei C/10 beträgt die spezifische Entladungskapazität nach dem ersten Zyklus ca. 23 mAhg^{-1} . Diese geringe Kapazität kann auf eine extrem niedrige elektronische Leitfähigkeit und eine intrinsische kinetische Hemmung von Lithium-Ionen in LiMnPO_4 -Körnern zurückgeführt werden.

Es lässt sich feststellen, dass die Sol-Gel- und die Pechini-Methode für die Herstellung der Kathodenmaterialien sehr gut geeignet sind. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass in der Sol-Gel-Synthese die Agglomeration bzw. die Partikelgröße von Lithium-Mangan-Phosphat optimiert werden muss. Die Nachteile der Lithium-Mangan-Phosphat-Probe sind die geringe Leitfähigkeit und somit geringe Entladekapazität. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden sowohl Kohlenstoff-Nanoröhrchen als auch Kohlenstoff-Nanofaser als Trägermaterialien verwendet, die mit aktiven Teilchen anhand der Sol-Gel-Synthese beschichtet wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass eine Beschichtung des CNFs (CNTs) mit aktiven Teilchen zu steigender elektrochemischer Aktivität führt. Der Anteil der CNTs bzw. CNFs hat einen großen Einfluss sowohl auf die Morphologie als auch auf die elektrochemische Performance der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ bzw. $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite. Die galvanostatischen Messungen haben gezeigt, dass der Einsatz dieser Komposite zu erfolgsversprechenden Ergebnissen im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien führt.

$\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite

- Ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme zeigt, dass alle Reflexe von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden können. Mit Hilfe der Scherrer Gleichung kann die mittlere Größe der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Kompositprobe bestimmt werden. Diese liegt bei 30,9 nm.
- Die hergestellten $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ Komposit-Kathodenmaterialien zeichnen sich durch stäbchenförmige Partikel mit Partikelgrößen im Nanometer-Bereich und verschiedenartige Kristallgestalten aus. Die Probe $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %) weist eine Partikelgröße im Bereich von 200 nm bis 1 μm auf. Darüber hinaus werden bei der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Probe viel kleinere nm-Partikel und kaum Agglomerate

beobachtet. Es lässt sich feststellen, dass die Partikelgröße durch den steigenden Anteil der CNTs abnimmt.

- Die Untersuchung der Kompositprobe anhand von XPS zeigt, dass der C1s-Peak bei 284,3 eV liegt. Dieser zeigt die Anwesenheit von Kohlenstoff Nanoröhrchen. Außerdem sind die Detailspektren von Lithium, Mangan, Phosphor und Sauerstoff ähnlich wie die der Olivin-Probe LiMnPO_4 .
- Die $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Komposite zeigen in der Zyklovoltammetrie ähnliche Redox-Peaks (4,3 V und 3,9 V) wie die der LiMnPO_4 -Probe. Untersuchungen der Lade- und Entlade-Kapazität zeigen, dass diese Komposite eine gute elektrochemische Performance aufweisen.

$\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite

- Eine Beschichtung von Kohlenstoff-Nanofaser mit aktiven Teilchen führt ebenfalls zur Verbesserung der elektrochemischen Performance. Im Vergleich zu den $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Proben zeigen diese Komposite kleinere Partikelgrößen, weniger Agglomerate und somit bessere elektrische Kontakte. Die Partikelgröße von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %) liegt im Bereich von 20-200 nm.
- Anhand der XPS-Messung können zwei Hauptemissionen des Mangans bei 642 und 654 eV beobachtet werden. Die Positionen der Hauptemissionen und der Energieabstand des $\text{Mn}2p_{3/2}$ -Hauptpeaks und seinem Satellit von 5,1 eV zeigen die Anwesenheit von Mn^{2+} -Ionen.
- Untersuchung durch Zyklovoltammetrie zeigen, dass die Strom-Maxima und -Minima bei ca. 4,37 und 3,8 V liegen. Die $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite zeigen in der Zyklovoltammetrie ähnliche Redox-Peaks wie die der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ -Probe
- Bei der galvanostatischen Messung der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Probe ergibt der erste Zyklus eine Entladekapazität von 160 mAhg^{-1} , was bei 97 % der theoretischen Kapazität liegt. Ein Vergleich des ersten Ladezyklus für verschiedene Kohlenstoff-Anteile bei C/20 ergibt, dass die geringste Entladekapazität mit 117 mAhg^{-1} bei der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (70 %)-Probe zu erkennen ist. Es bedeutet, dass eine weitere Erhöhung des Kohlenstoff-Anteils (> 50 %) zu einer deutlichen Abnahme der Entladekapazität führt. Daraus lässt sich feststellen, dass das Beschichtungsverfahren eine optimale Wirkung auf die Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit bei 50 %-Anteil der CNFs hat.

Weiterentwicklungen der Kathodenmaterialien in der Lithium-Ionen-Batterie

Die Substitution des Mangans durch andere Übergangsmetalle (Fe, Co und Ni) hat einen großen Einfluss auf die Morphologie und die elektrochemische Performance. Da $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxpaar im betrachteten Spannungsbereich keine elektrochemische Aktivität aufzeigt, wurde die Substitution von Mangan durch Nickel nicht vollständig untersucht (vgl. Abbildung 11.9 und Abbildung 11.10). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ - und $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite untersucht.

Die Reihe der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite ($0 < x < 1$)

- Ein Vergleich mit dem Röntgendiffraktogramm der LiCoPO_4 -Probe zeigt, dass alle Reflexe der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Proben der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden können. Außerdem ist eine deutliche Verschiebung der Reflexe in dieser Reihe zu erkennen.
- Anhand der REM-Aufnahmen kann festgestellt werden, dass die Partikelmorphologie und die Kristallitgröße sehr stark von der Substitution beeinflusst werden. Die manganreichen $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ und $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ Proben weisen eine plättchenförmige Partikelstruktur auf. Für die cobaltreichen Proben sind die Partikel kleiner. Eine plättchenförmige und kugelförmige Struktur kann bei der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Probe beobachtet werden.
- Die mit XPS bestimmten Emissionen liefern Informationen über die Oxidationszustände der Elemente. Die XPS-Untersuchung zeigt, dass die Bindungsenergie des Cobalt-Hauptpeaks charakteristisch für Co^{2+} ist.
- Die Zyklovoltammogramme der Komposite zeigen die Anwesenheit der $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ - und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ -Redoxpaare. Die Redoxplateaus bei 4,38 und 3,9 V beschreiben die Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaares. Durch die Substitution von Mangan durch Cobalt entstehen die Redoxplateaus von Cobalt bei 4,7 und 4,53 V.
- Bei der $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Kompositprobe ist die maximal erreichte Entladekapazität mit 151 mAhg^{-1} im ersten Ladezyklus bei C/20-Rate zu verzeichnen.

Die Reihe der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite ($0 < x < 1$)

- In STA-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die DTA-Kurve einen exothermen Peak bei 436°C zeigt. Dieser kann auf die Kristallisation der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe zurückgeführt werden. Ab dieser Temperatur gibt es kaum Änderungen. Daher wird eine Temper-Temperatur von 500°C ausgewählt, um die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ Proben zu synthetisieren.
- XRD-Spektren der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Materialien zeigen, dass diese eine kristalline Phase ohne Nebenphase aufweisen. Die Reflexe der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$, die der orthorhombischen *Pnma*-Raumgruppe zugeordnet werden können, verschieben sich mit zunehmendem Mangananteil zu kleineren 2θ -Werten (siehe Abbildung 6.46). Diese kann auf die unterschiedlichen Gitterkonstanten bzw. Zellvolumina der Komposite zurückgeführt werden.
- REM-Aufnahmen zeigen, dass die Morphologie und Partikelgröße vom Trägermaterial abhängig ist. Ohne Kohlenstoff wachsen die Kristallite und Partikel sehr stark (REM-Aufnahmen der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$ und $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe, siehe Abbildung 6.47). Durch Erhöhung des Eisen-Anteils der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kompositproben kann die Partikelgröße minimiert und

die Partikelmorphologie homogenisiert werden. Die Partikelgröße der $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ Probe liegt im Bereich zwischen 300-500 nm.

- Anhand von TEM-Messung werden sowohl die primären als auch sekundären Partikel beobachtet. Die Größe der primären Teilchen der $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Probe liegt bei 30-70 nm. Am Rand der sekundären Partikel ist eine etwa 5 nm dicke amorphe Kohlenstoff-Schicht feststellbar. Bei höherem Eisenanteil wie zum Beispiel $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNT}$ liegt die Partikelgröße bei 40-100 nm.
- Im Vergleich zu der LiMnPO_4 -Probe zeigt die XPS-Untersuchung eine $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Emission bei 705-740 eV. Der Energieabstand vom dem Hauptpeak $\text{Fe}2p_{3/2}$ und seinem Satellit belegt die Anwesenheit von Fe^{2+} .
- Untersuchungen mittels Zyklovoltammetrie zeigen zwei Redox-Plateaus, die den Redoxprozessen von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ zugeordnet werden können. Die Redoxplateaus von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ liegen bei etwa 3,6 und 3,4 V gegen Li/Li^+ . Die Redoxplateaus bei 4,3 und 3,9 V beschreiben die Oxidations- und Reduktionsreaktion von dem $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaar. Weiterhin zeigen die $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite für Mangan- und Eisenplateaus eine Potentialverschiebung mit zunehmendem Eisengehalt.
- Bei dem $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ Kathodenmaterial beträgt die höchste Kapazität 120 mAhg^{-1} bei C/20. Eine Abnahme der Kapazität kann ab dem 4. Zyklus beobachtet werden. Die Entladekapazität ist von der C-Rate abhängig. Bei C/5 liegt die Entladekapazität bei 62 mAhg^{-1} . Eine Untersuchung der Entladekapazität in Abhängigkeit der C-Rate für $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ zeigt, dass die Entladekapazität beim Zyklieren mit kleiner C-Rate größer wird. Bei C/25 beträgt die Entladekapazität des ersten Zyklus 117 mAhg^{-1} .

Die Reihe der $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite ($0 < x, y < 1$)

- Die Auswertung der TG-Kurve zeigt, dass eine starke Abnahme der Probenmasse in einem Temperaturbereich von RT bis 210 °C auftritt. Anschließend nimmt die Probenmasse weiter ab, bis ca. 600 °C findet eine Phasenumwandlung der Probe in die orthorhombische Struktur statt. Danach bleibt die Masse der Probe fast konstant. Daher wird eine Temper-Temperatur von 600 °C für diese Reihen ausgewählt.
- Die Substitution des Mangans durch Eisen und Cobalt hat einen großen Einfluss auf die Morphologie, die Partikelgröße sowie Partikel-Verteilung. Die $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Probe weist Partikel unter 10 nm im Durchmesser auf. Die Partikel befinden sich auf CNFs. Die gute Beschichtung des Aktivmaterials hat vermutlich die hohe elektrische Leitfähigkeit zur Folge. Andere Partikel bilden Agglomerate mit unterschiedlicher Gestalt.
- Im Vergleich zur Lithium-Mangan-Phosphat-Probe zeigt die XPS-Untersuchung eine $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Emission bei 710 eV und einem Satelliten bei 715 eV. Diese Emissionen sind für Fe^{2+} charakteristisch. Im Detailspektrum des Cobalts liegt $\text{Co}2p_{3/2}$ -Emission bei 797 eV. Die Bindungsenergie des Cobalt-

Hauptpeaks und des dazugehörigen Satelliten ist charakteristisch für Co^{2+} . Außerdem sind Detailspektren von Lithium, Mangan, Phosphor, Sauerstoff und Kohlenstoff ähnlich wie die der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Probe.

- Die Zyklovoltammogramme der Reihe zeigen drei Redox-Plateaus. Die Redoxplateaus von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ liegen bei etwa 3,6 und 3,3 V gegen Li/Li^+ . Die Redoxplateaus bei 4,2 und 3,9 V beschreiben die Oxidations- und Reduktionsreaktion des $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -Redoxpaars, wobei die Spannungsplateaus des $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ -Redoxpaares bei etwa 4,8 und 4,6 V gegen Li/Li^+ liegen. Eine Verschiebung der Maxima sowie eine Degradation der Stromstärke wird beobachtet. Eine Oxidation des Elektrolyten findet ab einer Spannung von 4,6 V statt.
- Der erste Zyklus der $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Kompositprobe liefert eine hohe Entladekapazität von 152 mAhg^{-1} . Im Vergleich zu dieser Probe ist die Entladekapazität des Kompositmaterials $\text{LiMn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) kleiner und beträgt 124 mAhg^{-1} . Die erhaltenen Entladekapazitäten sind größer als die der Lithium-Mangan-Phosphat-Probe. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Substitution und Beschichtung des reinen Materials LiMnPO_4 durch die Sol-Gel-Methode erfolgreich ist, um seine elektrochemische Performance zu verbessern.

Zusammenfassend lässt sich festhaltend, dass die Sol-Gel- und Pechini-Methode zur Herstellung von Olivin-Verbindungen und Komposit-Kathodenmaterialien sehr gut geeignet ist. Außerdem sind eine Struktur mit homogener Verteilung und weniger Agglomeraten sowie eine hohe Zyklenstabilität wichtige Anforderungen der zukünftigen Kathodenmaterialien.

7.2. Ausblick

Aus den Untersuchungsergebnissen der vorliegenden Arbeit geht hervor, dass die untersuchten Komposit-Kathodenmaterialien mit Hilfe von Sol-Gel- und Pechini-Methode erfolgreich synthetisiert werden können. Anschließend wurde gezeigt, dass die Batterieperformance hinsichtlich der Lade- / Entladekapazität von der Synthesemethode, -Bedingungen, Trägermaterialien sowie von der Substitution mit anderen Übergangsmetallen abhängig ist. Für die Weiterführung dieser Arbeit bieten sich auch andere nass-chemische Prozesse wie Hydrothermal- oder Solvothermalsynthese an, die alternative Methoden zur Herstellung der Kathodenmaterialien darstellen, weil diese die Größe und Morphologie des Reaktionsprodukts gut kontrollieren können. Die Elektrodenmaterialien wurden bei RT mit einem Druck von 5 bar auf Al-Netz gepresst. Ein hoher Druck kann die Haftung des Elektrodenmaterials auf Al-Netz verbessern.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sowohl in der Sol-Gel-Methode als auch in der Pechini-Methode die Agglomeration der Partikel optimiert werden muss, weil diese zu einer geringeren Oberfläche und zu längeren Diffusionswegen führen kann. Die LiMnPO_4/C -Komposite, die auf CNTs und CNFs basieren, können wahrscheinlich weiter verbessert werden. Desweiteren sollen die hergestellten Materialien mit Hilfe einer Rasterkraftmikroskopie untersucht. Weiterhin können die spezifische Oberfläche der porösen Kathodenmaterialien sowie die Partikelgröße mit Hilfe von BET-Messungen bestimmt werden, insbesondere muss die Morphologie und die Partikelverteilung weiter verbessert werden.

Die in Rahmen dieser Arbeit untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ stellen eine vielversprechende Optimierungsmöglichkeit der Batterieperformance dar. Weitere Untersuchungen von $\text{LiFePO}_4/\text{CNF}$ -Kompositen sollen weiter durchgeführt werden.

Der Effekt der Beschichtung der Trägermaterialien mit Aktivteilchen, die Diffusion der Lithium-Ionen sowie Grenzfläche zwischen LiMnPO_4 und Elektrolyten können untersucht werden. Die Hochvolt-Materialien wie LiNiPO_4 , $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$ und $\text{LiMn}_{1-x-y-z}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z/\text{C}$ mit Redoxpotentialen über 5 V ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$) sollten in nächsten Schritten untersucht werden. Diese neuen Kathodenmaterialien fordern ein stabiles Elektrolytsystem, das mit dem heutigen Stand der Technik schwer zu erreichen ist. Ein zukünftiger Festkörperelektrolyt, der bei galvanostatischen Zyklierungen bis 5 V stabil sein kann, kann gegebenenfalls für die Untersuchung der Hochvolt-Materialien verwendet werden. Die Kathodenmaterialien, die auf verschiedenen präparierten Kompositen basieren, sollen auch durch die elektrochemischen Methoden noch genauer untersucht werden. Ziel ist es, gemischte Komposite zu optimieren, die eine hohe Batterieperformance aufweisen können. Mögliche Komposite sind:

- $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF} + \text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiCoO}_2$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiMn}_2\text{O}_4$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiFePO}_4/\text{C}$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiCoPO}_4/\text{C}$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiNiPO}_4/\text{C}$

- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$
- $\text{LiMnPO}_4/\text{C} + \text{LiMn}_{1-x-y-z}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{PO}_4/\text{C}$.

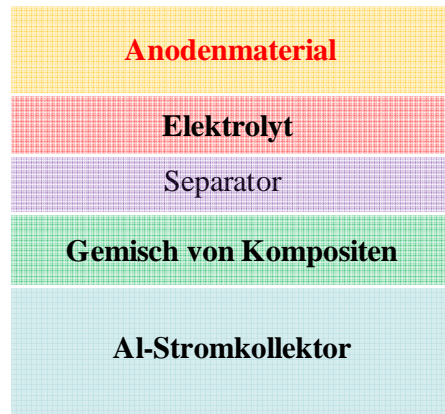


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie.

Für weitere Untersuchungen verschiedener Kompositsysteme eignen sich die Variation von Kohlenstoff-Anteil und Anwendung stabiler Elektrolyte, um die strukturelle Morphologie bzw. die elektrochemische Eigenschaften (Lade-Entladekapazität sowie Zyklentabilität) zu optimieren. Zur elektrochemischen Charakterisierung sollen andere Anodenmaterialien wie C/Si oder C/Sn-Komposite verwendet werden. Diese Anodenmaterialien weisen eine hohe Batterieperformance auf. Durch eine Simulation kann die Kinetik der Ein-/Auslagerung von Lithium-Ionen erklärt werden und der experimenteller Aufwand verringert werden.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Energiedichte der verschiedenen Batterietypen (nach [2]).	1
Abbildung 1.2:	Schematische Darstellung der Arbeitsschritte.	4
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle mit Lithium-Cobalt-Oxid als Kathode und Graphit als Anode (nach [10]).	5
Abbildung 2.2:	SEI-Bildung in einer Lithium-Ionen-Zelle [11].	6
Abbildung 2.3:	Dendritenbildung in einer Lithium-Ionen-Zelle [13].	7
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle verbunden mit einem äußeren Stromkreis [12].	8
Abbildung 2.5:	Das elektrochemische Potential der Elektrode liegt in der Bandlücke des Elektrolyten (E_g).	9
Abbildung 2.6:	Reduktion des Elektrolyten findet statt (a). Oxidation des Elektrolyten findet statt (b). Die SEI-Schicht auf der Anode / Kathode führt zur Blockierung des Elektronentransfers (c).	10
Abbildung 2.7:	Die Abhängigkeit der Kapazität von dem Zellpotential und den C-Raten.	11
Abbildung 3.1:	Eine Übersicht über Potentiale und spezifische Kapazität der Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (nach [16]).	12
Abbildung 3.2:	Struktur von Lithium-Cobalt-Oxid (nach [17]).	13
Abbildung 3.3:	Schematische Darstellung einer Realbatterie mit den aus Kompositen basierten Elektroden [26].	14
Abbildung 3.4:	Struktur eines Spinells [27].	15
Abbildung 3.5:	Olivin-Struktur von Lithium-Metall-Phosphat [33].	16
Abbildung 3.6:	Eine eindimensionale Tunnelstruktur für den Transport von Lithium-Ionen in Olivin-Struktur (a). Anti-Site-Defekt im Olivin-System (nach [35]) (b).	17
Abbildung 3.7:	Die Struktur von LiFePO_4 während der Ladung/ Entladung.	19
Abbildung 3.8:	Der Interkalationsmechanismus von Lithium-Eisen-Phosphat.	19
Abbildung 3.9:	Die relativen Energieniveaus des $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ -Redoxpaares gegenüber die des Li/Li^+ -Redoxpaares in unterschiedlichen Phosphaten (nach [7]).	22
Abbildung 3.10:	Zwei Modifikationen der Kohlenstoff-Nanoröhrchen: Einwandige Röhren SWNT (links) und mehrwandige Röhre MWNT (rechts).	23
Abbildung 3.11:	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von CNF (C150FFLHT von der Firma C-Polymer).	24
Abbildung 3.12:	Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen durch Salpetersäure [77].	24
Abbildung 3.13:	Mechanismus der Plasma-Behandlung von MWNT unter Ar/O_2 -Atmosphäre: (A) Bildung von C-O-Gruppe, (B) Bildung von C=O-Gruppe, (C) Bildung von O-	

C=O-Gruppe und (D) Übergang zwischen Carboxyl- und Lacton-Gruppe (nach [78]).	25
Abbildung 3.14: Strukturformel von LiFAP.	27
Abbildung 3.15: Elektrochemische Stabilität von LiFAP (Merck) mittels einer CV-Messung.	27
Abbildung 3.16: Celgard® 2500-Separatoren und die wichtigen Parameter [80]	28
Abbildung 4.1: Prinzip des Sol-Gel-Prozesses [82].	30
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Pechini-Methode.	31
Abbildung 4.3: Bild einer STA-Messstation.	32
Abbildung 4.4: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [84].	34
Abbildung 4.5: Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie [85].	35
Abbildung 4.6: Röntgendiffraktometer mit einem energiedispersiven Detektor.	36
Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau eines Röntgen-Photoelektronenspektrometers [87].	38
Abbildung 4.8: Spannung-Zeit und Spannung-Strom-Verlauf in einem Zyklovoltammogramm.	40
Abbildung 4.9: Galvanostatisches Messen der Batterien.	41
Abbildung 4.10: Wechselstrom und Wechselspannung als Funktion der Zeit (links); Darstellung der Impedanz durch Real- und Imaginärteil.	42
Abbildung 4.11: Nyquist-Plot einer einfachen RC-Schaltung.	43
Abbildung 4.12: Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle für Lithium-Ionen-Batterien.	43
Abbildung 4.13: Schematische Darstellung einer Constant-Phase-Element-Impedanz.	44
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit entwickelten Kathodenmaterialien.	45
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Methode zur Synthese von Lithium- Mangan-Phosphat.	46
Abbildung 5.3: Temperaturprogramm des Temperns der Kathodenmaterialien.	47
Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Methode zur Synthese von LiMnPO ₄ /C- Kompositen.	48
Abbildung 5.5: Die Pechini-Methode zur Präparation von Lithium-Mangan-Phosphat/C- Kompositen.	49
Abbildung 5.6: Der verwendete Rohofen mit einem Temperaturprogramm von RT-1200 °C und bei einer definierten Heizrate.	49
Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation. Die genaue Anordnung von PTFE ist nur angedeutet und soll auf die inhomogene Verteilung hinweisen.	51
Abbildung 5.8: Schematische Darstellung einer Swagelok-Zelle für die elektrochemischen Messungen.	51
Abbildung 6.1: STA-Analyse für Lithium-Mangan-Phosphat (Sol-Gel-Methode, c = 0,75 mol L ⁻¹).	53
Abbildung 6.2: Röntgendiffraktogramme der Lithium-Mangan-Phosphat-Proben bei Variation der Konzentration des Precursors (c = 0,2, 0,4 und 0,75 mol L ⁻¹). Die Temper- temperatur der Proben liegt bei 700 °C.	54

Abbildung 6.3:	REM-Aufnahmen der mit der Sol-Gel-Methode hergestellten LiMnPO_4 -Proben bei verschiedener Konzentration des Precursors: (a) $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ und (b) $c = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$	55
Abbildung 6.4:	Infrarotspektroskopie von einer LiMnPO_4 -Probe.....	56
Abbildung 6.5:	Raman-Spektren der Lithium-Mangan-Phosphat-Probe: (a) Gesamtspektrum von $0-4000 \text{ cm}^{-1}$ und (b) Teilspektrum von $0-1200 \text{ cm}^{-1}$	58
Abbildung 6.6:	STA-Analyse für Lithium-Mangan-Phosphat (Pechini-Methode, $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$).....	59
Abbildung 6.7:	Röntgendiffraktogramme von Lithium-Mangan-Phosphat nach dem Tempern mit unterschiedlichen Temper-Temperaturen. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,4 \text{ mol L}^{-1}$	60
Abbildung 6.8:	Röntgendiffraktogramme der Lithium-Mangan-Phosphat-Proben bei Variation der Konzentration des Precursors ($c = 0,2$ und $0,4 \text{ mol L}^{-1}$). Die Temper-Temperatur der beiden Proben ist $700 \text{ }^\circ\text{C}$	61
Abbildung 6.9:	REM-Aufnahmen der mit der Pechini-Methode hergestellten Proben LiMnPO_4 bei einer Konzentration des Precursors von $0,4 \text{ mol L}^{-1}$: (a) 8000-fache Vergrößerung und (b) 20000 fache Vergrößerung.....	62
Abbildung 6.10:	Zyklovoltammogramm von Lithium-Mangan-Phosphat bei einer Scanrate von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ zwischen (a) $3-4,5 \text{ V}$, (b) $3-5 \text{ V}$. Der verwendete Elektrolyt ist LP30. Die LiMnPO_4 -Probe wurde durch die Pechini-Methode präpariert.....	63
Abbildung 6.11:	Die Spezifische Kapazität von LiMnPO_4 in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temper-Temperatur ist $700 \text{ }^\circ\text{C}$	64
Abbildung 6.12:	Die spezifische Kapazität von LiMnPO_4 in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate. Dieses Material wurde durch die Pechini-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temper-Temperatur ist $700 \text{ }^\circ\text{C}$	65
Abbildung 6.13:	STA-Analyse des sich bildenden Gels von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (Sol-Gel-Methode). Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Das Gel wurde unter Stickstoff von Raumtemperatur auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 5 Kmin^{-1} aufgeheizt.....	67
Abbildung 6.14:	Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ (10 %) und LiMnPO_4 . Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temper-Temperatur der untersuchten Komposite ist $600 \text{ }^\circ\text{C}$	68
Abbildung 6.15:	Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP}$ (10 %). Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temper-Temperatur von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP}$ -	

600 ist 600 °C. Die Temper-Temperatur von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150HP-700}$ liegt bei 700 °C.....	69
Abbildung 6.16: REM-Aufnahmen von: (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (10 %), (2) $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %) und (3) mit Gold besputteter $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %)-Probe.....	70
Abbildung 6.17: XPS-Detailspektren von Lithium-Mangan-Phosphat/Kohlenstoff Nanoröhrchen ($\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$).....	71
Abbildung 6.18: Gegenüberstellung der Röntgendiffratogramme des durch Pechini-Methode präparierten $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Materials, des reinen Lithium-Mangan-Phosphats sowie der Kohlenstoff-Nanoröhrchen C150P.....	72
Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen der $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ -Kathodenmaterialien mit unterschiedlichem Anteil der Kohlenstoff-Nanoröhrchen: (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (100 %) und (2) $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %).	73
Abbildung 6.20: Zyklische Voltammogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ in verschiedenen Elektrolyten: (a) in LP30 und (b) in LiFAP. Dieses Kompositmaterial wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt.	74
Abbildung 6.21: Galvanostatische Zyklisierung des $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ bei einer C-Rate von C/20. Es ist der erste, zweite und dritte Lade- bzw. Entladezyklus abgebildet.	76
Abbildung 6.22: Die spezifische Kapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (20, 30 und 50 %) in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei C/20 bei der Zyklisierung in einem Spannungsbereich von 2 bis 5 V. Diese Komposite wurden durch die Sol-Gel-Methode präpariert.....	77
Abbildung 6.23: REM-Aufnahmen von (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (30 %) und (2) $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %).	81
Abbildung 6.24: XPS-Detailspektren von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %). Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Diese Probe wurde bei einer Temper-Temperatur von 600 °C getempert.	82
Abbildung 6.25: Zyklovoltammogramm von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %). Dieses Komposit wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors ist $0,75 \text{ mol l}^{-1}$. Die Temper-Temperatur liegt bei 600 °C. LiFAP wurde als Elektrolyt verwendet.	83
Abbildung 6.26: Lade-/Entladekurven von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %) in den ersten drei Zyklen bei C/20 (1). Verlauf der Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl bei C/20, C/10 und C/5 (2).....	85
Abbildung 6.27: Verlauf der Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl für die Probe $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50, 60 und 70 %) bei einer C/20-Rate.....	86
Abbildung 6.28: STA-Analyse von der Probe LiNiPO_4 beim Erhitzen der Probe von RT auf 850 °C mit einer Heizrate von 5 Kmin^{-1}	89

Abbildung 6.29: Röntgendiffraktogramme der unter Luft und Stickstoff getemperten LiNiPO_4 -Probe.....	90
Abbildung 6.30: Röntgendiffraktogramme der synthetisierten LiMPO_4 -Olivine ($M = \text{Mn, Fe, Co}$ und Ni):(a) Gesamtkurve und (b) Vergrößerung des Röntgendiffraktogramms im 2θ Bereich von $14 - 40^\circ$	91
Abbildung 6.31: REM-Aufnahmen von: (1) Lithium-Cobalt-Phosphat und (2) Lithium-Nickel-Phosphat.....	93
Abbildung 6.32: Infrarot-Spektroskopie von Lithium-Eisen-Phosphat und Lithium-Nickel-Phosphat.....	94
Abbildung 6.33: Raman-Spektrum von Lithium-Nickel-Phosphat.	95
Abbildung 6.34: XPS-Detailspektren des Lithium-Nickel-Phosphat-Materials.	96
Abbildung 6.35: Zyklovoltammogramme der LiNiPO_4 -Probe in verschiedenen Spannungsbereiche: (1) $3,0\text{-}5,0\text{ V}$ und (2) $3,0\text{-}5,1\text{ V}$	97
Abbildung 6.36: Zyklovoltammogramme von: (1) Lithium-Eisen-Phosphat und (2) Lithium-Cobalt-Phosphat.....	99
Abbildung 6.37: Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$, $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$, $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$, $\text{LiMn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und LiCoPO_4 : (a) Gesamtkurve und (b) Vergrößerung des Röntgendiffraktogramms im 2θ Bereich von $15 - 27^\circ$	102
Abbildung 6.38: REM-Aufnahmen von: (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$, (2) $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$, (3) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und (4) LiCoPO_4	103
Abbildung 6.39: TEM-Aufnahmen des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposits.	104
Abbildung 6.40: XPS-Gesamtspektrum und -Detailspektren des $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kathodenmaterials.	106
Abbildung 6.41: Zyklische Voltammogramme von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ für eine Vorschubgeschwindigkeit von $0,05\text{ mVs}^{-1}$: (1) $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$, (2) $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$, (3) $\text{LiMn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und (4) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$	108
Abbildung 6.42: (a) Die ersten drei Lade-Entlade-Kurven der untersuchten $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}(50\%)$ -Kompositprobe, (b) Die Lade- / Entladekapazität von $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}(50\%)$ in Abhängigkeit von der Zyklennummer.....	111
Abbildung 6.43: Galvanostatische Zyklierung von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) bei einer Rate von $C/20$. LiFAP wurde als Elektrolyt verwendet. Der erste Lade-/ Entladezyklus wird abgebildet.	112
Abbildung 6.44: Die spezifische Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate. LP30 wurde als Elektrolyt verwendet.	113
Abbildung 6.45: STA-Analyse für $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$	115

Abbildung 6.46:	Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ ($\text{CNT} = \text{C150P}$, $0,6 \leq x \leq 0,4$) nach einer Temper-Temperaturen von 500°C im Vergleich mit LiMnPO_4 und LiFePO_4 : (1) Die gesamte Aufnahme und (2) Vergrößerung der XRD-Aufnahme im 2θ -Bereich von $22 - 44^\circ$	117
Abbildung 6.47:	REM-Aufnahmen von: (1) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$, (2) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) (3) $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) und (4) $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %).	118
Abbildung 6.48:	TEM-Aufnahmen von: (1) $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNT}$, (2) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (3) $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ und (4) $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$	120
Abbildung 6.49:	XPS-Detailspektren von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %).	121
Abbildung 6.50:	Zyklische Voltammogramme von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ für eine Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mVs}^{-1}$: (a) $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %), (b) $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %), (c) $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) und (d) $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %).	123
Abbildung 6.51:	Lade-/Entladekurven der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %)-Probe von den ersten drei Zyklen bei C/20.	125
Abbildung 6.52:	Verlauf der Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl für $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) bei einer C/20-Rate (CB: Carbon Black).	126
Abbildung 6.53:	Die Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl für $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20 %) bei C/25-, C/20- und C/5-Rate.	127
Abbildung 6.54:	(a) Nyquist-Plot von $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$, (b) Z_{real} als Funktion von $\omega^{-1/2}$ im niedrigen Frequenzbereich.	128
Abbildung 6.55:	Nyquist-Kurven von $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$, $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ und $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (rechts) sowie Nyquist-Kurven von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ und $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (links).	129
Abbildung 6.56:	STA-Analyse für das $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Komposit.	133
Abbildung 6.57:	STA-Analyse für $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$	134
Abbildung 6.58:	Röntgendiffraktogramme der $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ - Komposite bei 500°C im Vergleich mit der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Kompositprobe: (1) Die gesamte Aufnahme und (2) Aufnahme im 2θ -Bereich von $22-44^\circ$	135
Abbildung 6.59:	Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ und LiMPO_4 (M = Mn, Fe und Co): (1) Die gesamte Aufnahme und (2) Vergrößerung der XRD-Aufnahme im 2θ -Bereich von $15 - 25^\circ$	137
Abbildung 6.60:	REM-Aufnahmen von (1) $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) und (2) $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %).	138
Abbildung 6.61:	TEM-Aufnahmen der $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kompositprobe.	139
Abbildung 6.62:	XPS-Detailspektren von Lithium, Cobalt, Mangan, Eisen, Phosphor, Sauerstoff und Kohlenstoff für die $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Probe.	140

Abbildung 6.63: Zyklovoltammogramme der $\text{LiMn}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Probe in den Potentialbereichen von: (a) 3 bis 4,9 V und (b) 3 bis 5,0 V.	142
Abbildung 6.64: Zyklovoltammogramme von (1) $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) und (2) $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %).	144
Abbildung 6.65: Lade-/Entladekurven von $\text{LiMn}_{1/2}\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) von den ersten drei Zyklen bei C/10 (1). Die erste Entladekurve von $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %) bei einer C/10-Rate (2).	145
Abbildung 7.1: Schema der Strategie zur Entwicklung der Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterie.	150
Abbildung 7.2: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie.	157
Abbildung 11.1: Röntgendiffraktogramm von Lithium-Mangan-Phosphat. Die Probe wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ und die Temper-Temperatur liegt bei 700°C	178
Abbildung 11.2: Röntgendifframtogramm von CNF.	179
Abbildung 11.3: Röntgendifframtogramm von CNT.	179
Abbildung 11.4: Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (40 %). Die Probe wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration ist $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ und die Temper-Temperatur liegt bei 400°C	180
Abbildung 11.5: Röntgendiffraktogramm der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20%) Probe (*: Nickel als Fremdphase)	180
Abbildung 11.6: Röntgendiffraktogramme des $\text{LiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{PO}_4/\text{CNF}$ (20 %)-Komposits und der LiMPO_4 (M = Ni und Fe)-Olivinen: (1) die gesamte Aufnahme, (2) Vergrößerung der XRD-Aufnahme im 2θ -Bereich von $20 - 40^\circ$. Eine Verschiebung der Reflexe kann beobachtet werden. (*) Nickel-Phase.	181
Abbildung 11.7: REM-Aufnahmen des $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ (30 %)-Kompositmaterials.	182
Abbildung 11.8: REM- und TEM-Aufnahmen von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$	182
Abbildung 11.9: Raman-Spektroskopie von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20%).	183
Abbildung 11.10: XPS-Detailspektren von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20%).	184
Abbildung 11.11: Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme des Lithium-Mangan-Phosphats, des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ - und des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Kompositmaterials. Der verwendete Elektrolyt ist LiFAP.	184
Abbildung 11.12: Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme des Lithium-Mangan-Phosphats, des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ - und des $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ -Kompositmaterials.	185
Abbildung 11.13: Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme des Lithium-Cobalt-Phosphats, des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ - und des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Kompositmaterials.	185
Abbildung 11.14: Zyklovoltammogramm des $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C150P}$ -Komposits in einem Spannungsbereich von 3-5 V.	186

Abbildung 11.15: Zyklovoltammogramm der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$.	186
Abbildung 11.16: Zyklovoltammogramm der $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{PO}_4$ -Probe.	187
Abbildung 11.17: Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme des Lithium-Cobalt-Phosphats, Lithium-Mangan-Phosphats, des Lithium-Eisen-Phosphats und des $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ - Materials.	187
Abbildung 11.18: Zyklovoltammogramme der $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{PO}_4$ -Probe bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (2. Zyklus). Eine Verringerung der Polarisation mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit wurde beobachtet. Die Intensität des Oxidations- und Reduktionsstrompeaks nimmt mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit ab.	188
Abbildung 11.19: dQ/dE als Funktion der Spannung bei der $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Probe (1. Zyklus).	188
Abbildung 11.20: Auftragung der Spannung gegen die Zeit für $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %) bei C/20: (a) Der gesamte Verlauf (11 Zyklen), (b) Der Verlauf des ersten Zyklus. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temperatur ist 600°C .	189
Abbildung 11.21: Die Spezifische Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate.	189
Abbildung 11.22: Die spezifische Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei C/25. Diese Materialien wurden durch die Pechini-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temperatur ist 600°C .	190
Abbildung 11.23: Auftragung der Spannung gegen die Zeit für $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ bei C/20. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt: (a) der gesamte Verlauf (9 Zyklen) und (b) Der erste Verlauf.	191
Abbildung 11.24: Auftragung der Spannung gegen die Zeit für $\text{LiMn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNF}$ bei C/20. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt: (a) der gesamte Verlauf (11 Zyklen) und (b) der erste Verlauf.	192
Abbildung 11.25: Auftragung der Spannung gegen die Zeit für $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ bei C/20. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt: (a) der gesamte Verlauf und (b) der zweite Verlauf.	193

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Physikalische und chemische Eigenschaften der wiederaufladbaren Batterien.....	2
Tabelle 3.1:	Energie der verschiedenen Defekttypen (nach [17]).	18
Tabelle 3.2:	Zusammenstellung möglicher Synthesemethoden und die daraus resultierenden Entladekapazität.....	20
Tabelle 4.1:	Unterschiedliche Methode der thermischen Analyse.	31
Tabelle 5.1:	Zusammensetzungen der Pellets.....	50
Tabelle 6.1:	Kohlenstoffanteil der durch die Sol-Gel-Methode hergestellten Lithium-Mangan- Phosphate.....	55
Tabelle 6.2:	Art der Schwingungen der LiMnPO_4 -Probe in Abhängigkeit der Wellenzahl in der Infrarot-Spektroskopie.....	57
Tabelle 6.3:	Zuordnung der Ramanbanden von Lithium-Mangan-Phosphat.	58
Tabelle 6.4:	Ergebnisse des amorphen C-Anteils nach C-H-N-Analyse.	61
Tabelle 6.5:	Übersicht der Lade- / Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei C/10.	66
Tabelle 6.6:	Übersicht der Untersuchungsergebnisse anhand der Zyklovoltammetrie.....	75
Tabelle 6.7:	Vergleich der Entladekapazität zwischen den Komposit-Kathodenmaterialien (AM: Aktivmaterial, KM: Komposit-Kathodenmaterial).....	77
Tabelle 6.8:	Die maximale Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (30 %) bei C/100, C/25 und C/20.	78
Tabelle 6.9:	Die Entladekapazität der durch Pechini-Methode präparierten $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ - Komposite bei C/25.	79
Tabelle 6.10:	Übersicht der Untersuchungsergebnisse anhand der Zyklovoltammetrie (1. Zyklus).....	79
Tabelle 6.11:	Vergleich der Entladekapazität zwischen den Komposit-Kathodenmaterialien und dem Lithium-Mangan-Phosphat.	80
Tabelle 6.12:	Zusammenfassung der Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ mit unterschiedlichem Anteil der Kohlenstoff-Nanoröhrchen.....	80
Tabelle 6.13:	Potentiale der Oxidation und Reduktion von Mangan bei der zyklovoltammetrischen Untersuchung des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ (50 %)-Materials.....	84
Tabelle 6.14:	Entladekapazität der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite bei C/10.....	86
Tabelle 6.15:	Entladekapazität der $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposite bei C/20.....	87
Tabelle 6.16:	Die spezifische Entladekapazität des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Komposits bei verschiedenen C-Raten.	88
Tabelle 6.17:	Die 2θ -Werte der charakteristischen Reflexe von LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co und Ni).....	92
Tabelle 6.18:	Zuordnung der Raman-Banden von Lithium-Nickel-Phosphat.	95

Tabelle 6.19:	Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten LiMPO_4 -Olivine ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ und Co) bei den ersten drei Zyklen.	100
Tabelle 6.20:	Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Kathodenmaterialien.	109
Tabelle 6.21:	Entladekapazität von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ im ersten Zyklus bei $C/20$	114
Tabelle 6.22:	Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kathodenmaterialien.	124
Tabelle 6.23:	Fit-Werte der Impedanzparameter bei der Verwendung des Ersatzschaltbildmodells für $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$	129
Tabelle 6.24:	Oxidations- und Reduktionspotentiale der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Kathodenmaterialien.	131
Tabelle 6.25:	Entladekapazität der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ -Komposite bei $C/20$	132
Tabelle 6.26:	Stöchiometrische Zusammensetzung der Kathodenmaterialien.	141
Tabelle 6.27:	Potentiallage der untersuchten $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite.	148
Tabelle 6.28:	Entladekapazität der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Komposite.	148
Tabelle 11.1:	Die theoretische Kapazität der Olivine.	194
Tabelle 11.2:	Einwaagen für die Präparation der Olivine nach der Sol-Gel-Methode ($M = \text{Mn}, \text{Co}$ oder Ni).	194
Tabelle 11.3:	Einwaagen für die Präparation der Olivine nach der Pechini-Methode.	194
Tabelle 11.4:	Einwaagen für die Präparation von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{CNF}$ nach der Sol-Gel-Methode.	194
Tabelle 11.5:	Einwaagen für die Präparation von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ nach der Sol-Gel-Methode.	195
Tabelle 11.6:	Einwaagen für die Präparation von $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ nach der Sol-Gel-Methode (*:2. Charge für Eisen-Acetat).	195

10. Literaturverzeichnis

1. Radecke, T.L.H.u.H.D., *Batterien und Ladekonzepte*. 1996: p. 13-20.
2. Davidson, Y.A.u.L.I., *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*, Springer New York. **2013**: p. 2-5.
3. P. Ramadass, B.H., W. White und B. N.Popov, Journal of Power Sources, **2002**. **111**: p. 210-220.
4. Atsuo Yamada, M.H., Sai-Cheong Chung, Yoshihiro Kudo, Koichiro Hinokuma, Kuang-Yu Liu und Yoshio Nishi, *Olivine-type cathodes Achievements and problems*. Journal of Power Sources, 2003. **119–121**: p. 232-238.
5. Bhuvaneswari, M.S., et al., *Synthesis and characterization of Carbon Nano Fiber/LiFePO₄ composites for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(1): p. 553-560.
6. Toprakci, O., et al., *Carbon nanotube-loaded electrospun LiFePO₄/carbon composite nanofibers as stable and binder-free cathodes for rechargeable lithium-ion batteries*. ACS Appl Mater Interfaces, 2012. **4**(3): p. 1273-80.
7. Stefan M. Rommel, N.S., Christian Brünig und Richard Weihrich, *Challenges in the synthesis of high voltage electrode materials for lithium-ion batteries: a review on LiNiPO₄*. Monatsh Chem, 2014. **145**: p. 385-404.
8. Devaraju, M.K., D. Rangappa, and I. Honma, *Controlled synthesis of plate-like LiCoPO₄ nanoparticles via supercritical method and their electrode property*. Electrochimica Acta, 2012. **85**: p. 548-553.
9. Rangappa, D., et al., *Size and shape controlled LiMnPO₄ nanocrystals by a supercritical ethanol process and their electrochemical properties*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(39): p. 15813.
10. Park, Y.-U., et al., *Synthesis of Multicomponent Olivine by a Novel Mixed Transition Metal Oxalate Coprecipitation Method and Electrochemical Characterization*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(8): p. 2573-2581.
11. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries†*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 587-603.
12. Yamamoto, M.W.u.O., *Lithium Ion Batteries - Fundamentals and Performance*. 1998: p. 1-8.
13. *Dendritic lithium and battery fires*, <http://areweanycloser.wordpress.com/2013/06/21/dendritic-lithium-and-battery-fires/>.
14. K. E. Aifantis, S.A.H.u.R.V.K., *High Energy Density Lithium Batteries*. 2010.
15. Besenhard, J.O., *Handbook of Battery Materials*. 1999: p. 14-17.
16. Korthauer, R., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer Vieweg, **2013**.
17. Islam, M.S. and C.A. Fisher, *Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties*. Chem Soc Rev, 2014. **43**(1): p. 185-204.
18. Park, J.-k., *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. 2012: p. 32-35.

19. A. Robert Armstrong, R.G., Alastair D. Robertson und Peter G. Bruce, *The intercalation compound $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ as a positive electrode for rechargeable lithium batteries*. Chem. Commun., 1998: p. 1833-1834.
20. Ganesan, M., *Studies on the effect of titanium addition on LiCoO_2* . Ionics, 2009. **15**(5): p. 609-614.
21. Kim, H.-S.K., Mingzhe Kim, Ketack Kim, Ick-Jun Gu und Hal-Bon, *Electrochemical characteristics of $\text{LiFePO}_4/\text{LiCoO}_2$ mixed electrode for Li secondary battery*. Journal of Electroceramics, 2008. **23**(2-4): p. 219-224.
22. Ensling, D., *Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2006**.
23. Z.S. Peng, C.R.W.u.C.Y.J., *Synthesis by sol–gel process and characterization of LiCoO_2 cathode materials*. Journal of Power Sources, 1998. **72**: p. 215–220.
24. Subramanian, V., et al., *Microwave-assisted solid-state synthesis of LiCoO_2 and its electrochemical properties as a cathode material for lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(12): p. 3348-3353.
25. Mathias, K., *In situ Strukturuntersuchungen an $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ als Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt. **2007**.
26. Palacin, M.R., *Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective*. Chem Soc Rev, 2009. **38**(9): p. 2565-75.
27. Munichandraiah, N.N.S.u.N., *The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries*. Journal of the Indian Institute of Science. **89**:4(381-392).
28. Dongsheng Lu, W.L., Xiaoxi Zuo, Zhongzhi Yuan und Qiming Huang, *Study on Electrode Kinetics of Li^+ Insertion in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**: p. 12067-12074.
29. Peixin Zhang, Y.W., Dongyun Zhang,, Qiming Xu, Jianhong Liu, Xiangzhong Ren, Zhongkuan Luo, Mingliang Wang, und Weiliang Hong, *Molecular Dynamics Study on Ion Diffusion in LiFePO_4 Olivine Materials*. J. Phys. Chem. A, 2008. **112**: p. 5406–5410.
30. Guo, Z.P., et al., *Preparation of orthorhombic LiMnO_2 material via the sol–gel process*. Journal of Power Sources, 2003. **119-121**: p. 221-225.
31. Li, X., Y. Xu, and C. Wang, *Suppression of Jahn–Teller distortion of spinel LiMn_2O_4 cathode*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **479**(1-2): p. 310-313.
32. Lee, H.W., et al., *Ultrathin spinel LiMn_2O_4 nanowires as high power cathode materials for Li-ion batteries*. Nano Lett, 2010. **10**(10): p. 3852-6.
33. C. V. Ramana, A.A.-S., S. Utsunomiya, U. Becker, A. Mauger, F. Gendron und and C.M. Julien, *Structural Characteristics of Lithium Nickel Phosphate Studied Using Analytical Electron Microscopy and Raman Spectroscopy*. Chem. Mater. , 2006. **18**: p. 3788-3794.
34. Chen, L., M. Zhang, and W. Wei, *Graphene-Based Composites as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 1-8.

35. Craig A. J. Fisher, V.M.H.P.u.M.S.I., *Lithium Battery Materials LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into Defect Association, Transport Mechanisms, and Doping Behavior*. Chem. Mater., 2008. **20**: p. 5907–5915.
36. Stark, M.A., *Synthesis of nanosized, electrochemically active lithium transition metal phosphates*. Dissertation, Universität Ulm, 2011.
37. Morgan, D.V.d.V., A. Ceder, G., *Li Conductivity in Li_xMPO₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(2): p. A30.
38. Gardiner, G.R. and M.S. Islam, *Anti-Site Defects and Ion Migration in the LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ Mixed-Metal Cathode Material*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 1242-1248.
39. Chen, J. and J. Graetz, *Study of antisite defects in hydrothermally prepared LiFePO₄ by in situ X-ray diffraction*. ACS Appl Mater Interfaces, 2011. **3**(5): p. 1380-4.
40. A. K. Padhi, K.N.u.J.B.G., *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. J. Electrochem. Soc., 1997. **144**: p. 1188-1194.
41. Wang, L., et al., *Effect of synthesis temperature on the properties of LiFePO₄/C composites prepared by carbothermal reduction*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 423-428.
42. Wang, J. and X. Sun, *Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(1): p. 5163.
43. Bruce, P.G., B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, *Nanomaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien*. Angewandte Chemie, 2008. **120**(16): p. 2972-2989.
44. Lai, C., et al., *Improved electrochemical performance of LiFePO₄/C for lithium-ion batteries with two kinds of carbon sources*. Solid State Ionics, 2008. **179**(27-32): p. 1736-1739.
45. S.B. Lee, I.C.J., H.H. Lim, V. Aravindan, H.S. Kim und Y.S. Lee, *Preparation and electrochemical characterization of LiFePO₄ nanoparticles with high rate capability by a sol–gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **491**: p. 668-672.
46. Memm, M., et al., *New high-voltage step at 4.8 V in cobalt free manganese based lithium phospho olivines for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2015. **276**: p. 382-387.
47. Howard, W.F. and R.M. Spotnitz, *Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 887-891.
48. Seung-Min Oh, S.-W.O., Chong-Seung Yoon, Bruno Scrosati, Khalil Amine und Yang-Kook Sun, *High-Performance Carbon-LiMnPO₄ Nanocomposite Cathode for Lithium Batteries* Adv. Funct. Mater., 2010. **xx**: p. 1-6.
49. Jun Yoshida, N.S. and Q.L.u.N.H. Micheal Stark, *Study on Electrochemical Property of LiMnPO₄ Cathode Material for Rechargeable Lithium Ion Batteries*. Universität Ulm.
50. C. Delacourt, P.P., M. Morcrette, J.-M. Tarascon und C. Masquelier, *One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active LiMnPO₄ Powders*. Chem. Mater., 2004. **16**: p. 93-99.
51. Ramar, V., et al., *The effect of synthesis parameters on the lithium storage performance of LiMnPO₄/C*. Electrochimica Acta, 2013. **105**: p. 496-505.

52. Lim, J., et al., *Synthesis of LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Mn, Co}$) nanocrystals in polyol medium and their electrochemical properties*. Physica Scripta, 2010. **T139**: p. 014060.
53. Haisheng Fang, L.L., Yong Yang, Guofeng und Guangshe Li, *Carbonate anions controlled morphological evolution of LiMnPO_4 crystals*. Chem. Commun. , 2007: p. 1118-1120.
54. M. Piana, B.L.C., J.B. Goodenough und N. Penazzia, *A new promising sol–gel synthesis of phospho-olivines as environmentally friendly cathode materials for Li-ion cells*. Solid State Ionics, 2004. **175**: p. 233-237.
55. Daiwon Choi, J.X., Young Joon Choi, John S. Hardy, M. Vijayakumar, M. S. Bhuvaneswari, Jun Liu, Wu Xu, Wei Wang, Zhenguo Yang, Gordon L. Graff und Ji-Guang Zhang, *Thermal stability and phase transformation of electrochemically charged/discharged LiMnPO_4 cathode for Li-ion batteries*. Energy Environ. Sci., 2011. **4**: p. 4560-4566.
56. Shyue Ping Ong, V.L.C.u.G.C., *Comparison of small polaron migration and phase separation in olivine LiMnPO_4 and LiFePO_4 using hybrid density functional theory*. Physical Review B, 2011. **B83**: p. 0751121-0751127.
57. A. Vadivel Murugan, T.M., P. J. Ferreira, and A. Manthiram, *Dimensionally Modulated, Single-Crystalline LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$) with Nano-Thumblike Shapes for High-Power Energy Storage*. Inorganic Chemistry, 2009. **48**(3): p. 946-952.
58. Ni, J., et al., *One-pot synthesis of CNT-wired $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ nanocomposites*. Electrochemistry Communications, **2013**. **31**: p. 84-87.
59. Zhang, B., et al., *Electrochemical performances of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ with high Mn content*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(16): p. 6992-6996.
60. Jiali Liu, X.L., Tao Huang und Aishui Yu, *Kinetics and Electrochemical Studies of Fe-substituted LiMnPO_4* . Int. J. Electrochem. Sci., 2012. **7**: p. 9859 - 9868.
61. Seo, D.-H., et al., *Multicomponent Olivine Cathode for Lithium Rechargeable Batteries: A First-Principles Study*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(2): p. 518-523.
62. Varadaraju, M.V.V.M.S.K.u.U.V., *Influence of isovalent ion substitution on the electrochemical performance of LiCoPO_4* . Materials Research Bulletin 2005. **40**: p. 1705-1712.
63. H.H. Li, J.J., J.P. Wei , Z. Zhou und J. Yan, *Fast synthesis of core-shell LiCoPO_4/C nanocomposite via microwave heating and its electrochemical Li intercalation performances*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**: p. 95-98.
64. Dimesso, L., Jacke Susanne, Spanheimer, Christina und Jaegermann, Wolfram, *Investigation on LiCoPO_4 powders as cathode materials annealed under different atmospheres*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **16**(3): p. 911-919.
65. Lucangelo Dimesso, C.S., Dirk Becker, Wolfram Jaegermann, *Properties of LiCoPO_4 -non-graphitic carbon foam composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**: p. 933-941.
66. Deyu Wang, Z.W., Xuejie Huang, Liquan Chen, *Continuous solid solutions $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ and its electrochemical performance*. Journal of Power Sources, 2005. **146**: p. 580-583.

67. Li, M., *Solvothermal synthesis of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries*. Ionics, 2012. **18**(5): p. 507-512.
68. Jingjing Xu, C.L., Baofeng Wang, Honghua Ge und Qunjie XU, *Modification of LiNiPO_4 by Metal Doping and Carbon Coating*. Solid State Ionics, 2000: p. 241-248.
69. Julien, C.M., et al., *Structural and electronic properties of the LiNiPO_4 orthophosphate*. Ionics, 2012. **18**(7): p. 625-633.
70. Müller, C.E.M.u.U., *Das Basiswissen der Chemie*. 2001.
71. Zhang, Q., *Carbon Nanotubes and Their Applications*. 2012.
72. Lahiri, I., et al., *Enhanced field emission from multi-walled carbon nanotubes grown on pure copper substrate*. Carbon, 2010. **48**(5): p. 1531-1538.
73. Khanderi, J., R.C. Hoffmann, and J.J. Schneider, *A 3D monolithic CNT block structure as a reductant, support and scavenger for nanoscopic gold, platinum and zinc oxide*. Nanoscale, 2010. **2**(4): p. 613-22.
74. Sammalkorpi, M., et al., *Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects*. Physical Review B, 2004. **70**(24).
75. Brian J. Landi, M.J.G., Cory D. Cress, Roberta A. DiLeo und Ryne P. Raffaele, *Carbon nanotubes for Li-ION Batteries*. Energy Environ. Sci, **2009**. **2**: p. 638-654.
76. D. A. Martin, T.i.N., Nava Science Publishers, Inc. New York, **2006**.
77. Burghard, K.B.u.M., *Nanozylinder mit hohem Anwendungspotential Funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhrchen*. Chem. Unserer Zeit, **2005**. **39**: p. 16-25.
78. Changlun Chen, B.L., Akihisa Ogino, Xiangke Wang und Masaaki Nagatsu, *Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment*. J. Phys. Chem. C, **2009**. **113**: p. 7659-7665.
79. www.merck.chemicals.com.
80. CELGARD, http://www.celgard.com/pdf/library/Celgard_Product_Comparison_10002.pdf.
81. Schmidt, H.K., *Anorganische Synthesemethode Das Sol-Gel-Verfahren*. Chemie in unserer Zeit, 2001. **35**(Nr. 3): p. 176-184.
82. Satcher, S., *Novel Materials from Solgel Chemistry*. Lawrence Livermore National Laboratory, 2005: p. 24-26.
83. http://www.mawi.tu-darmstadt.de/df/dispersefeststoffe/serviceleistungen/apparativeausstattung/stagerte/sta_geraete.de.jsp.
84. REM-Aufbau, TU Braunschweig.
85. Bradbury, S., *Transmission electron microscope (TEM)*. <http://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope>.
86. Sörme, H., *Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zur Klärung des Kristallisationsverhaltens polymer-abgeleiteter SiCN-Keramiken*. 2001: Herbert Uitz Verlag GmbH, München.
87. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlag.

88. M.A. E. Sanchez, G.E.S.B., M. C. A. Fantini, G.F. Goya und J. R. Matos, *Synthesis and Characterization of LiFePO₄ prepared by sol-gel technique*. Solid State Ionics, 2206. **177**: p. 497-500.
89. Yang, L., et al., *Improvement of electrochemical properties of LiFePO₄/C cathode materials by chlorine doping*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008. **13**(10): p. 1541-1544.
90. Xu, J.Y.u.J.J., *Novel Non-aqueous Sol-Gel Synthesis of Carbon-Coated LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co) for Lithium Ion Batteries*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2005. **835**: p. K11.9.1-K11.9.6.
91. Dettlaff-Weglikowska, U., et al., *Preparation and electrochemical characterization of LiMnPO₄/single-walled carbon nanotube composites as cathode material for Li-ion battery*. physica status solidi (b), 2009. **246**(11-12): p. 2482-2485.
92. Subba Reddy, C.V., et al., *Characterization of (PVDF + LiFePO₄) solid polymer electrolyte*. Journal of Applied Electrochemistry, 2007. **37**(5): p. 637-642.
93. Chen Liu, X.W., Wenwel Wu, Jinchao Cai und Sen Liao, *Preperation of nanocrystalline LiMnPO₄ via a simple and novel method and its isothermal kinetics of cystallization*. J Mater Sci, 2011. **46**: p. 2474-2478.
94. Atsushi Fujita, Y.S., Takayuki Kodera und Takashi Ogihara, *Effect of Foreign Metal on Electrochemical Properties of C/LiMnPO₄ Powders Synthesized by Spray Pyrolysis*. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2010. **35**: p. 697-700.
95. *Preparation of Carbon coated lithium manganese phosphate nano rods by modified polyol process*. NSTI-Nanotech, 209. **1**: p. 121-124.
96. Cheruku, R., et al., *Electrical relaxation studies of olivine type nanocrystalline LiMPO₄ (M=Ni, Mn and Co) materials*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015. **86**: p. 27-35.
97. Kotobuki, M., *Improved Performance of Hydrothermally Synthesized LiMnPO₄ by Ball Milling as a Positive Electrode for Li Ion Battery*. ISRN Electrochemistry, 2013: p. 1-5.
98. Arçon, D., et al., *Weak ferromagnetism of LiMnPO₄*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(11): p. 1773-1777.
99. Bramnik, N.N. and H. Ehrenberg, *Precursor-based synthesis and electrochemical performance of LiMnPO₄*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **464**(1-2): p. 259-264.
100. Kavan, L., *Activation of Phosphate Olivines LiMPO₄ (M = Fe, Mn) by Functionalized Carbon Nanotubes: Application for Cathode Materials of Li-Ion Battery*. NSTI-Nanotech, 2010. **3**: p. 801-804.
101. Ma, J. and Q.-Z. Qin, *Electrochemical performance of nanocrystalline LiMPO₄ thin-films prepared by electrostatic spray deposition*. Journal of Power Sources, 2005. **148**: p. 66-71.
102. Jongsoon Kim, D.-H.S., Sung-Wook Kim, Young-Uk Park und Kisuk Kang, *Mn Based Olivine Electrode Material with High Power and Energy*. The Royal Society of Chemistry 2010: p. 1-12.
103. Li, Z., D. Zhang, and F. Yang, *Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO₄ as one promising cathode material*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(10): p. 2435-2443.
104. Wang, J., et al., *Surface aging at olivine LiFePO₄: a direct visual observation of iron dissolution and the protection role of nano-carbon coating*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(5): p. 1579.

105. Yang, J. and J.J. Xu, *Synthesis and Characterization of Carbon-Coated Lithium Transition Metal Phosphates LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Mn, Co, Ni}$) Prepared via a Nonaqueous Sol-Gel Route*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(4): p. A716.
106. Z. X. Nie, C.Y.O., J. Z. Chen, Z. Y. Zhong, Y. L. Du, D. S. Liu, S. Q. Shi, M. S. Lei, *First Principles Study of Jahn-Teller effects in Li_xMnPO_4* . Solid State Communications, 2010. **150**: p. 40-44.
107. T. Drezen, N.-H.K., P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono und I. Exnar *Effect of Particle size on LiMnPO_4 cathodes*. Journal of Power Sources, 2007. **174**: p. 949-953.
108. Wang, Y., et al., *Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO_4 cathode material synthesized by co-precipitation combined with in situ polymerization*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(3): p. 1040-1044.
109. Xiangcheng Sun, K.S., Yongqing Wang, Xuedong Ba, Caiyun Chen und Bo Cui1, *Scale-up synthesis, Structure Characterization and Electrochemical Characteristics of C- LiFePO_4 Nanocomposites for Lithium Ion Rechargeable Batteries*. Int. J. Electrochem. Sci., 2013. **8**: p. 12816 - 12836.
110. John F. Moulder, W.F.S., PEter E. Sobol und Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1995.
111. Su, J., et al., *A general solution-chemistry route to the synthesis LiMPO_4 ($M=\text{Mn, Fe, and Co}$) nanocrystals with [010] orientation for lithium ion batteries*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**(11): p. 2909-2919.
112. Nithya, C., et al., *$\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$: a high performing nanocomposite cathode material for lithium rechargeable batteries*. Chem Asian J, 2012. **7**(1): p. 163-8.
113. Sinha, N.N., C. Shivakumara, and N. Munichandraiah, *High Rate Capability of a Dual-Porosity LiFePO_4/C Composite*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(7): p. 2031-2038.
114. Zhang, L., et al., *Confined synthesis of hierarchical structured LiMnPO_4/C granules by a facile surfactant-assisted solid-state method for high-performance lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(3): p. 711.
115. Zhang, Y., Y. Zhao, and L. Deng, *Enhanced electrochemical properties of LiMnPO_4/C via doping with Cu*. Ionics, 2012. **18**(6): p. 573-578.
116. Bodoardo, S., et al., *Optimisation of some parameters for the preparation of nanostructured LiFePO_4/C cathode*. Ionics, 2008. **15**(1): p. 19-26.
117. Chen, Z.-y., et al., *Influence of carbon sources on electrochemical performances of LiFePO_4/C composites*. Solid State Ionics, 2008. **179**(27-32): p. 1810-1815.
118. Li, Y.-X., Z.-L. Gong, and Y. Yang, *Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathode material for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 528-532.
119. Zhang, Y., C.S. Sun, and Z. Zhou, *Sol-gel preparation and electrochemical performances of $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ composites with core-shell nanostructure*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(6): p. 1183-1186.

120. Wang, Y., et al., *Enhanced electrochemical performance of unique morphological cathode material prepared by solvothermal method*. Solid State Communications, 2010. **150**(1-2): p. 81-85.
121. Bramnik, N., et al., *Electrochemical and structural study of LiCoPO₄-based electrodes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004. **8**(8).
122. Bakenov, Z. and I. Taniguchi, *Physical and electrochemical properties of LiMnPO₄/C composite cathode prepared with different conductive carbons*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(21): p. 7445-7451.
123. Sides, C.R., et al., *A High-Rate, Nanocomposite LiFePO₄/Carbon Cathode*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. **8**(9): p. A484.
124. Koleva, V., R. Stoyanova, and E. Zhecheva, *Formation of Metastable Na₂CrO₄-Type LiNiPO₄ from a Phosphate-Formate Precursor*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010. **2010**(1): p. 127-131.
125. T. N. L. Doan, I.T., *Preparation of LiMnPO₄/C Nanocomposites and Their Electrochemical Properties*. SCEJ 75th Annual Meeting, 2010.
126. Jin, B., H.-B. Gu, and K.-W. Kim, *Effect of different conductive additives on charge/discharge properties of LiCoPO₄/Li batteries*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007. **12**(2): p. 105-111.
127. Zhao, Y., et al., *Synthesis and electrochemical performance of LiCoPO₄ micron-rods by dispersant-aided hydrothermal method for lithium ion batteries*. Rare Metals, 2009. **28**(2): p. 117-121.
128. Kaoru Dokko, S.K., Hiroyuki Nakanob and Kiyoshi Kanamura, *Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO₄ synthesized by the hydrothermal method at 443 K*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(45): p. 4803.
129. Vasanthi, R., D. Kalpana, and N.G. Renganathan, *Olivine-type nanoparticle for hybrid supercapacitors*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007. **12**(7-8): p. 961-969.
130. R. Ruffo, R.A.H., C.M. Mari, M. Piana und W. Weppner, *Phosphate Materials for Cathodes in Lithium Ion Secondary Batteries*. Ionics. **11**: p. 213-219.
131. Gangulibabu, et al., *CAM sol-gel synthesized LiMPO₄ (M=Co, Ni) cathodes for rechargeable lithium batteries*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008. **49**(2): p. 137-144.
132. Murugan, D.S.u.R., *Synthesis and characterization of LiNi_yCo_{1-y}PO₄ (y=0-1) Cathode Materials for Lithium Secondary Batteries*. Ionics, 2004. **10**: p. 88-92.
133. Minakshi, M., et al., *Synthesis and characterization of olivine LiNiPO₄ for aqueous rechargeable battery*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(11): p. 4356-4360.
134. Ait Salah, A., et al., *FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2006**. **65**(5): p. 1007-1013.
135. O. Garcí'a-Moreno, M.A.-V., F. Garcí'a-Alvarado, J. Garcí'a-Jaca, J. M. Gallardo-Amores, M. L. Sanjua'n und U. Amador, *Influence of the Structure on the Electrochemical Performance of Lithium Transition Metal Phosphates as Cathodic Materials in Rechargeable Lithium Batteries: A New High-Pressure Form of LiMPO₄ (M = Fe and Ni)*. Chem. Mater., 2001. **13**: p. 1570-1576.

136. C. V. Ramana, A.A.-S., S. Utsunomiya, U. Becker, A. Mauger, F. Gendron und and C.M. Julien, *Structural Characteristics of Lithium Nickel Phosphate Studied Using Analytical Electron Microscopy and Raman Spectroscopy*. Chem. Mater., 2006. **18**: p. 3788-3794.
137. Liu, H., H. Yang, and J. Li, *A novel method for preparing LiFePO₄ nanorods as a cathode material for lithium-ion power batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(5): p. 1626-1629.
138. Das, N.S., et al., *Band gap widening of nanocrystalline nickel oxide thin films via phosphorus doping*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2010. **42**(5): p. 1377-1382.
139. Wolfenstine, J. and J. Allen, *LiNiPO₄-LiCoPO₄ solid solutions as cathodes*. Journal of Power Sources, 2004. **136**(1): p. 150-153.
140. Liu, Y., et al., *Effect of carbon nanotube on the electrochemical performance of C-LiFePO₄/graphite battery*. Journal of Power Sources, 2008. **184**(2): p. 522-526.
141. Manthiram, T.M.u.A., *Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine LiM_{1-y}M_yPO₄ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes*. J. Phys. Chem. C, 2010. **114**: p. 15530-15540.
142. Ruffo, R., et al., *Electrical and electrochemical behaviour of several LiFe_xCo_{1-x}PO₄ solid solutions as cathode materials for lithium ion batteries*. Ionics, 2007. **13**(5): p. 287-291.
143. Taniguchi, T.N.L.D.u.I., *LiCo_xMn_{1-x}PO₄ /C Composites Synthesis by a Combination of Spray Pyrolysis with Wet Ball-milling and Their Electrochemical Properties*. The Electrochemical Society. **357**.
144. Taniguchi, I., T.N.L. Doan, and B. Shao, *Synthesis and electrochemical characterization of LiCo_xMn_{1-x}PO₄/C nanocomposites*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(22): p. 7680-7685.
145. Gangulibabu, et al., *Carbonate anion controlled growth of LiCoPO₄/C nanorods and its improved electrochemical behavior*. Electrochimica Acta, 2013. **101**: p. 18-26.
146. Zhou, J.-H., et al., *Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR*. Carbon, 2007. **45**(4): p. 785-796.
147. Yang, G., et al., *The doping effect on the crystal structure and electrochemical properties of LiM_nM_{1-x}PO₄ (M=Mg, V, Fe, Co, Gd)*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(10): p. 4747-4755.
148. Yao, J., et al., *Characterisation of olivine-type LiMn_xFe_{1-x}PO₄ cathode materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **425**(1-2): p. 362-366.
149. Lee, K.T. and K.S. Lee, *Electrochemical properties of LiF_{0.9}Mn_{0.1}PO₄/Fe₂P cathode material by mechanical alloying*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 435-439.
150. Perea, A., et al., *Study of C-coated LiFe_{0.33}Mn_{0.67}PO₄ as positive electrode material for Li-ion batteries*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **192**: p. 201-209.
151. Shin, Y.-J., et al., *Li(Mn_{0.4}Fe_{0.6})PO₄ cathode active material: Synthesis and electrochemical performance evaluation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(5-6): p. 1253-1256.
152. Martha, S.K., et al., *LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄: an advanced cathode material for rechargeable lithium batteries*. Angew Chem Int Ed Engl, 2009. **48**(45): p. 8559-63.
153. Wang, Y., et al., *Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped LiFePO₄*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **492**(1-2): p. 675-680.

154. Zhao, M., et al., *Electrochemical Behaviors of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ Cathode Materials in an Aqueous Electrolyte with/without Dissolved Oxygen*. Energy & Fuels, 2013. **27**(2): p. 1162-1167.
155. Li, X., et al., *Structural and electrochemical characterization of LiFePO_4/C prepared by a sol-gel route with long- and short-chain carbon sources*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008. **13**(6): p. 921-926.
156. Gwon, H., et al., *Combined First-Principle Calculations and Experimental Study on Multi-Component Olivine Cathode for Lithium Rechargeable Batteries*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(20): p. 3285-3292.
157. Su, L., et al., *Effect of vanadium doping on electrochemical performance of LiMnPO_4 for lithium-ion batteries*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. **18**(3): p. 755-762.
158. Meng, F.L., et al., *$\text{Li}_{1-3x}\text{Na}_{2x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ as cathode materials for lithium ion batteries*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014. **719**: p. 77-85.
159. H. T. Kuo, T.S.C., N. C. Bagkar, G. Q. Liu, R. S. Liu, C. H. Shen, D. S. Shy, and u.J.M.C. X. K. Xing, *Effect of Co_2P on Electrochemical Performance of $\text{Li}(\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.45})\text{PO}_4/\text{C}$* . J. Phys. Chem. , 2008. **112**: p. 8017-8023.
160. Yong-Sheng Hu, Y.-G.G., Robert Dominko, Miran Gaberscek, Janko Jamnik und Joachim Maier, *Improved Electrode Performance of Porous LiFePO_4 Using RuO_2 as an Oxidic Nanoscale Interconnect*. Adv. Mater., 2007. **19**: p. 1963-1966.
161. Fuquan Cheng, W.W., Zhuo Tan, Youyuan Huang, Henghui Zhou, and J.C.u.X. Zhang, *High power performance of nano- LiFePO_4/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction*. Electrochimica Acta 2011. **56**: p. 2999-3005.
162. I.C. Jang, H.H.L., S.B. Lee, K. Karthikeyan, V. Aravindan, K.S. Kang, W.S. Yoon, and W.I.C.u.Y.S. Lee, *Preparation of LiCoPO_4 and LiFePO_4 coated LiCoPO_4 materials with improved battery performance*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **497**: p. 321-324.
163. L.Y. Xing, M.H., Q. Tang, J.P. Wei, X. Qin und Z. Zhou, *Improved cyclic performances of LiCoPO_4/C cathode materials for high-cell-potential lithium-ion batteries with thiophene as an electrolyte additive*. Electrochimica Acta, 2012. **59**: p. 172-178.
164. S. K. Martha, J.G., O. Haik, E. Zinigrad, T., J.H.M. Drezen, I. Exnar, A. Kay, B., and M.u.D. Aurbach, *$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ as a Promising Cathode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. ECS Meeting, Abstract 2014. **147**.
165. Brian L. Ellis, K.T.L.u.L.F.N., *Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries*. Chem. Mater., 2010. **22**: p. 691-714.

11. Anhang

11.1. Tempern

Material	Gas-Strömung
LiMnPO_4	Stickstoff-Atmosphäre
LiFePO_4	Stickstoff-Atmosphäre
LiCoPO_4	Synthetisierte Luft
LiNiPO_4	Synthetisierte Luft
$\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$	Stickstoff-Atmosphäre
$\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$	Stickstoff-Atmosphäre
$\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$	Stickstoff-Atmosphäre

11.2. Röntgendiffraktogramme

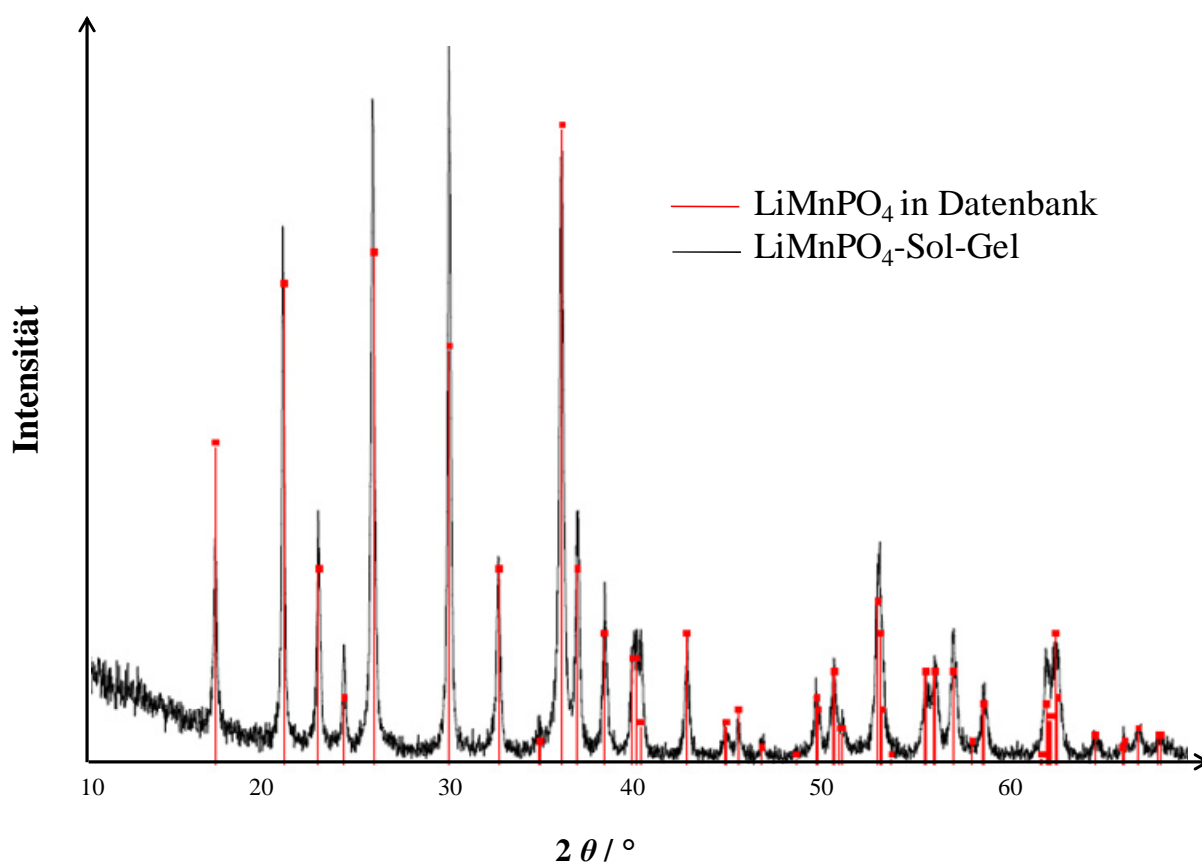


Abbildung 11.1: Röntgendiffraktogramm von Lithium-Mangan-Phosphat. Die Probe wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ und die Temper-Temperatur liegt bei $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

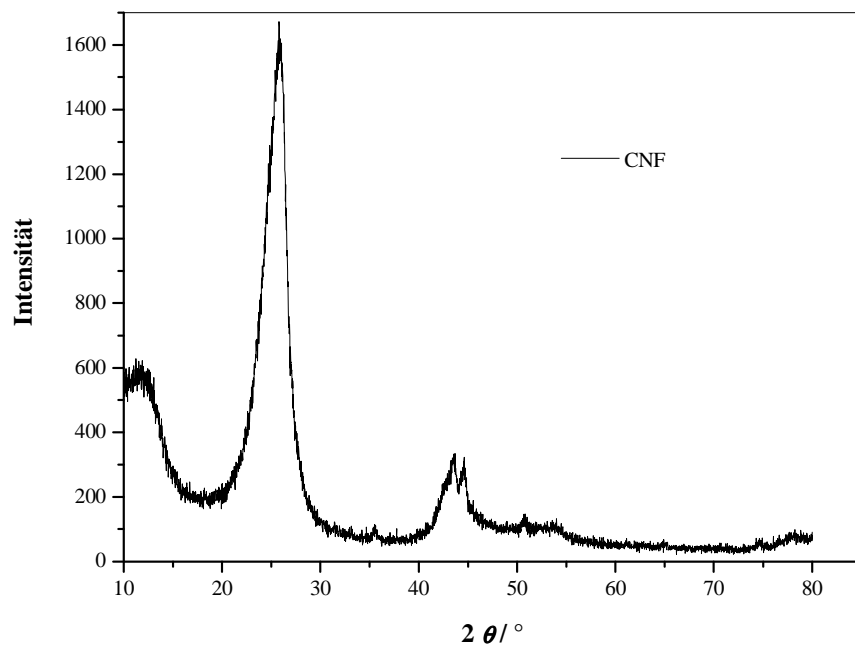


Abbildung 11.2: Röntgendifframtogramm von CNF.

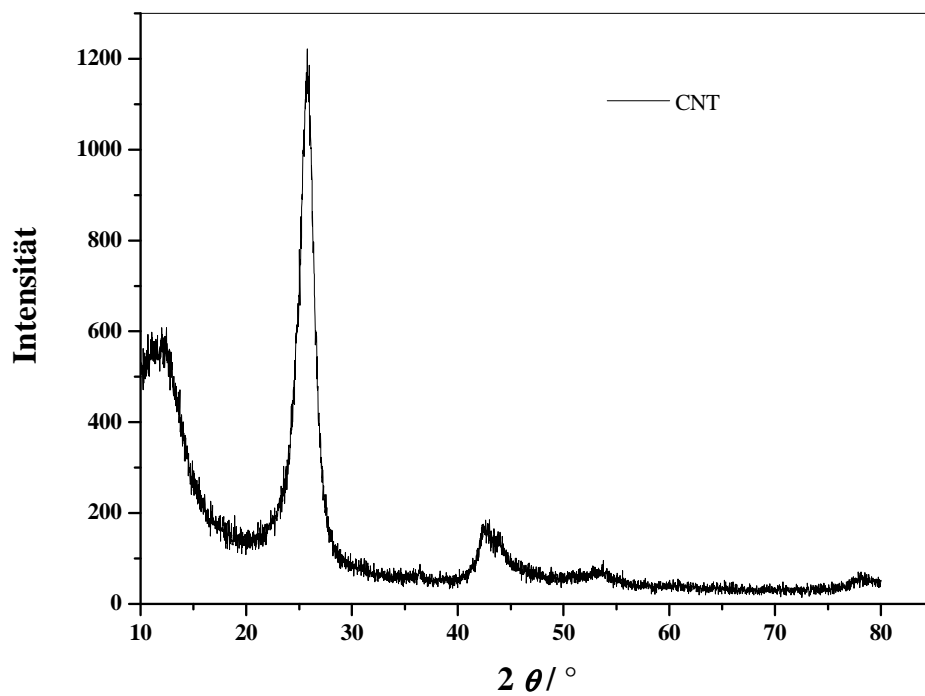


Abbildung 11.3: Röntgendifframtogramm von CNT.

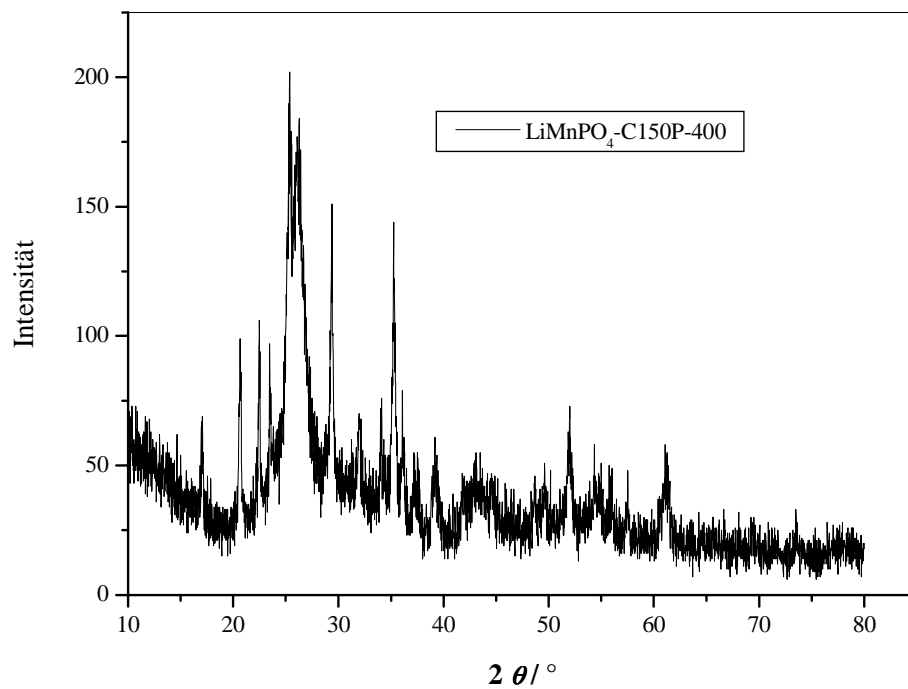


Abbildung 11.4: Röntgendiffraktogramme von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (40 %). Die Probe wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors ist $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ und die Temper-Temperatur liegt bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

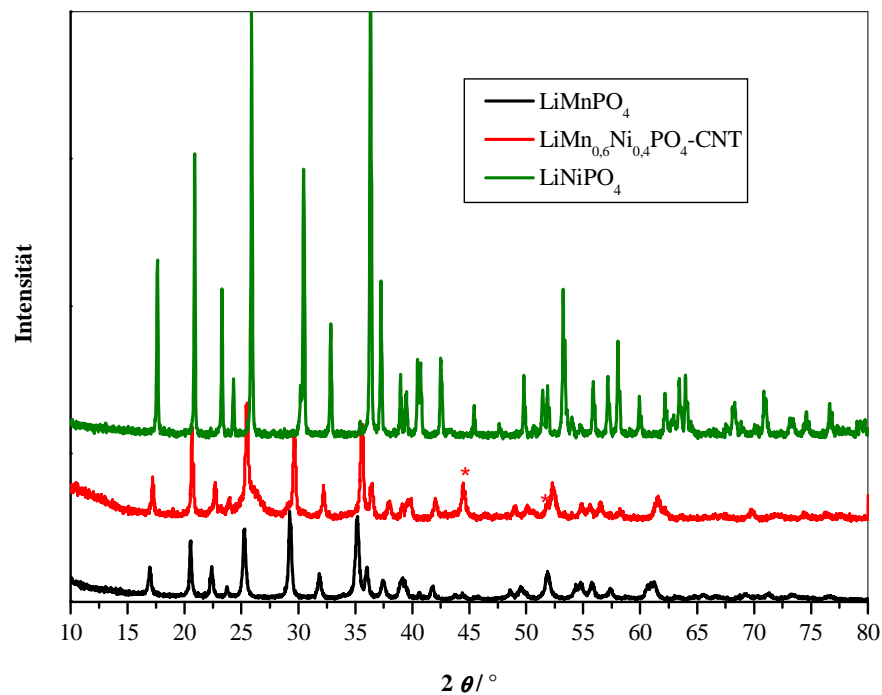


Abbildung 11.5: Röntgendiffraktogramm der $\text{LiMn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20%) Probe (*: Nickel als Fremdphase)

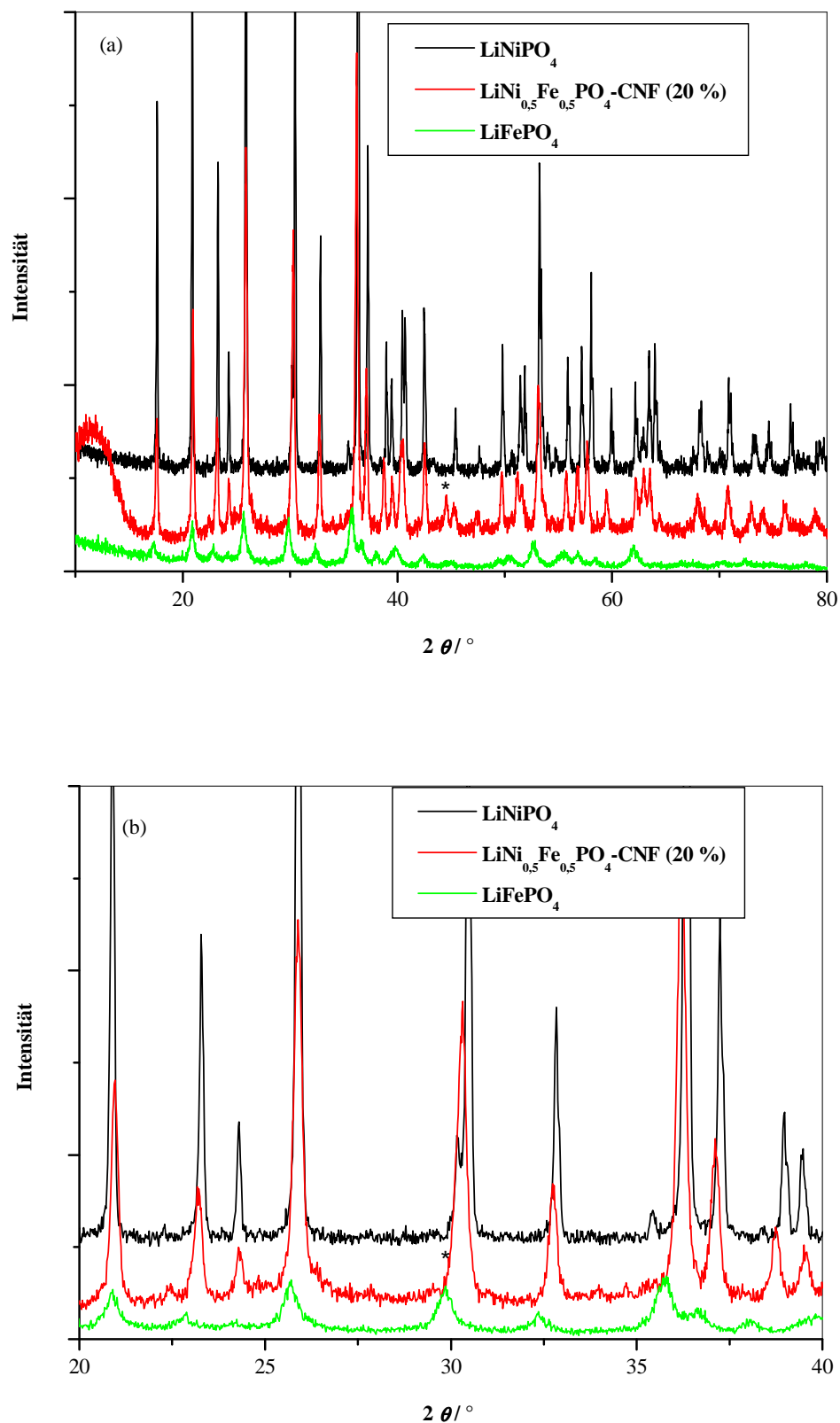


Abbildung 11.6: Röntgendiffraktogramme des $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4/\text{CNF(20 \%)}$ -Komposits und der LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Ni}$ und Fe)-Olivinen: (1) die gesamte Aufnahme, (2) Vergrößerung der XRD-Aufnahme im 2θ -Bereich von $20 - 40^\circ$. Eine Verschiebung der Reflexe kann beobachtet werden. (*) Nickel-Phase.

11.3.REM-/TEM-Aufnahmen

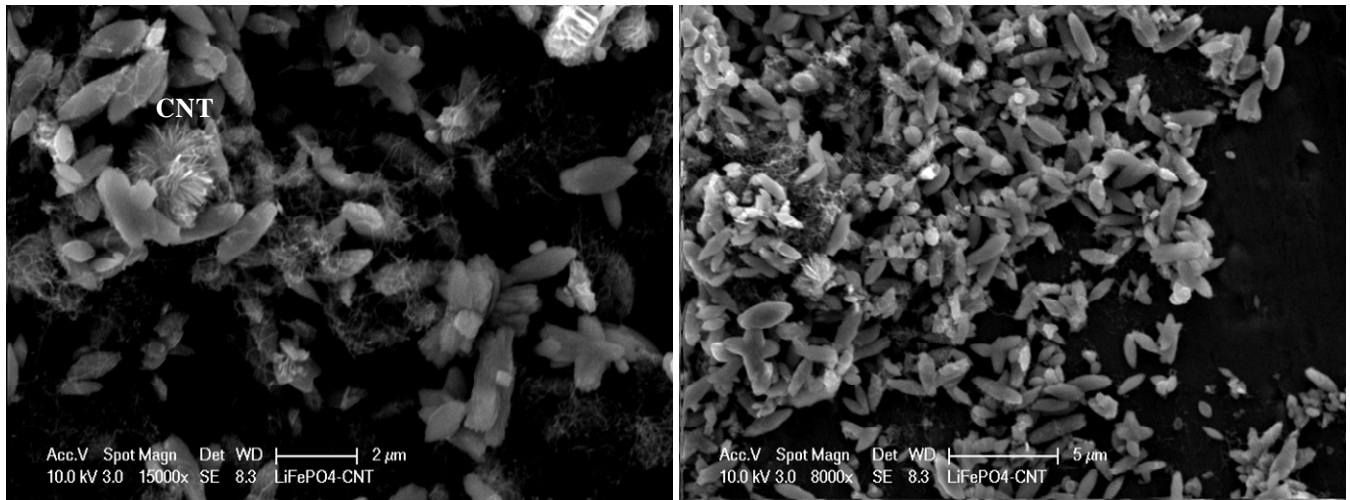


Abbildung 11.7: REM-Aufnahmen des LiFePO₄/CNT (30 %)-Kompositmaterials.

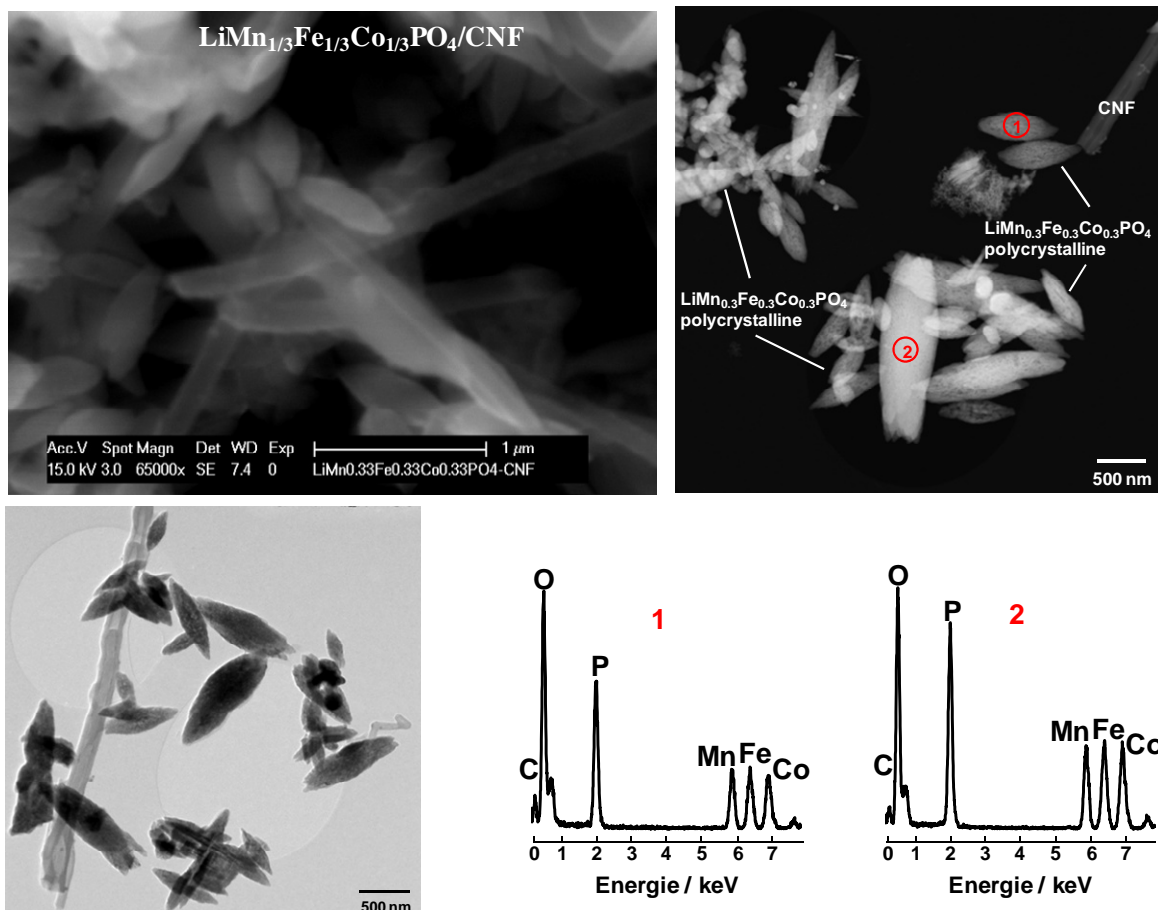


Abbildung 11.8: REM- und TEM-Aufnahmen von LiMn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}PO₄/CNF.

11.4. Raman-Spektroskopie

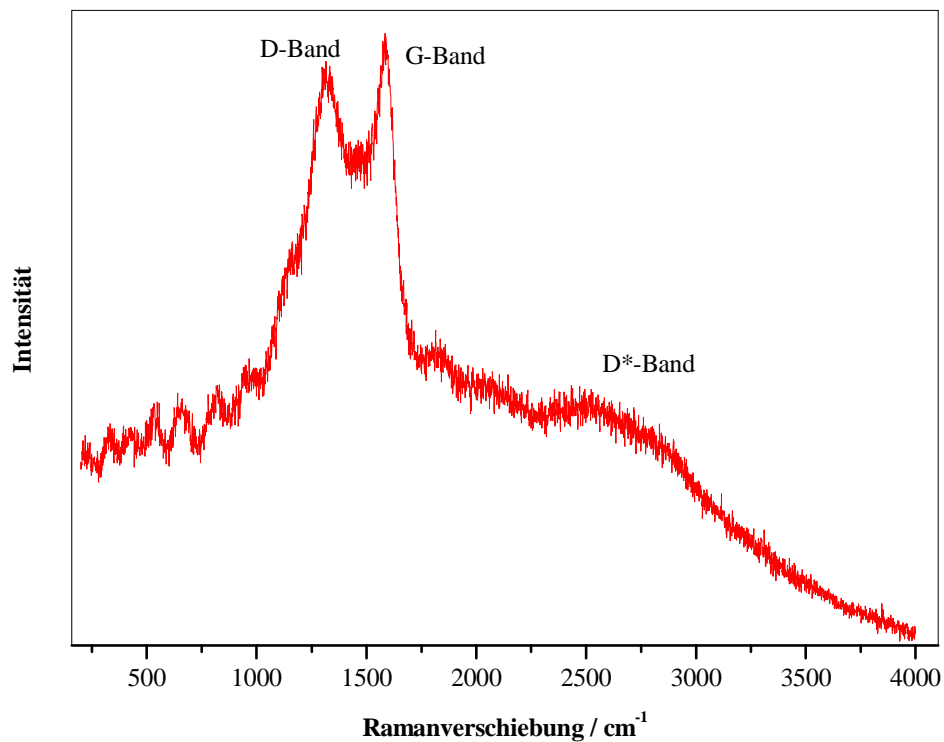
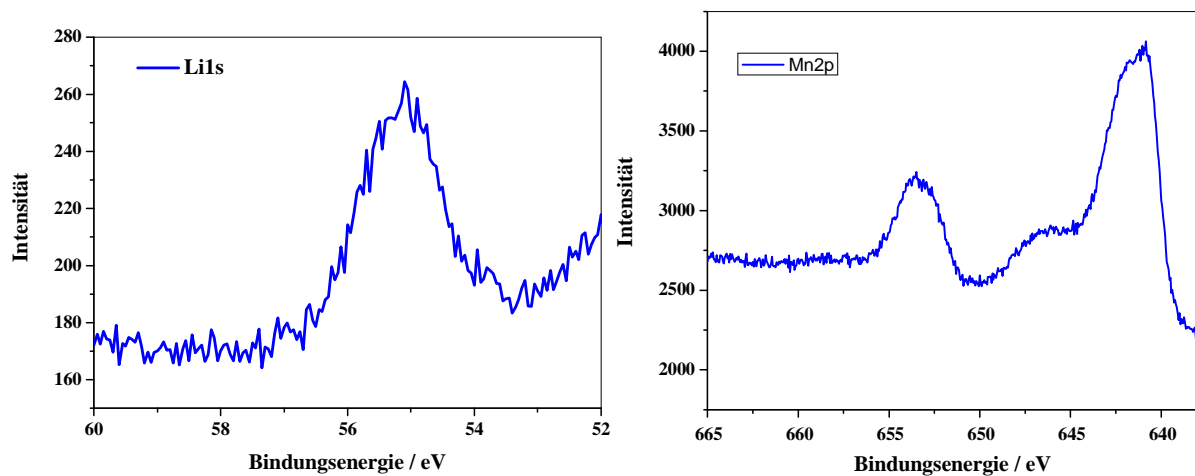


Abbildung 11.9: Raman-Spektroskopie von LiMn_{0,6}Ni_{0,4}PO₄/CNT (20%).

11.5. XPS-Analyse



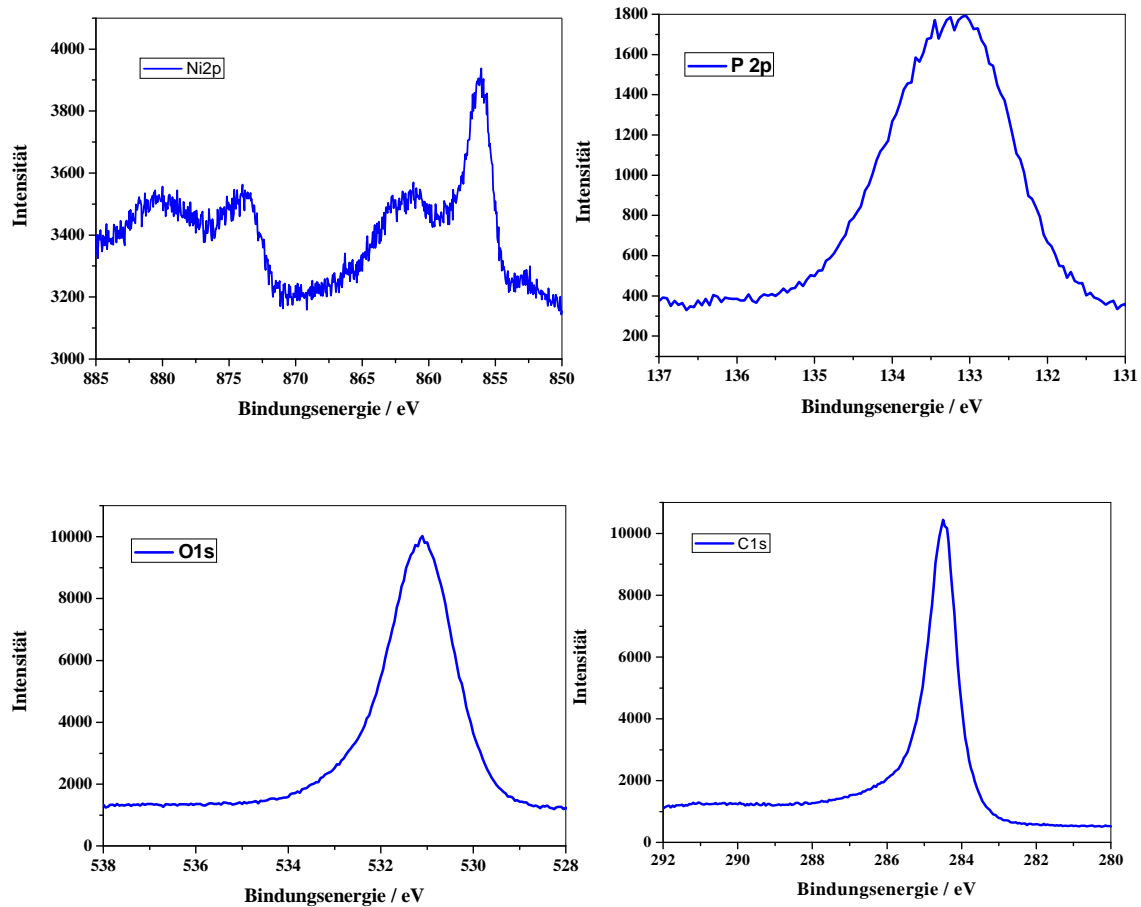


Abbildung 11.10: XPS-Detailspektren von $\text{LiMn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ (20%).

11.6. Zykl voltammogramme

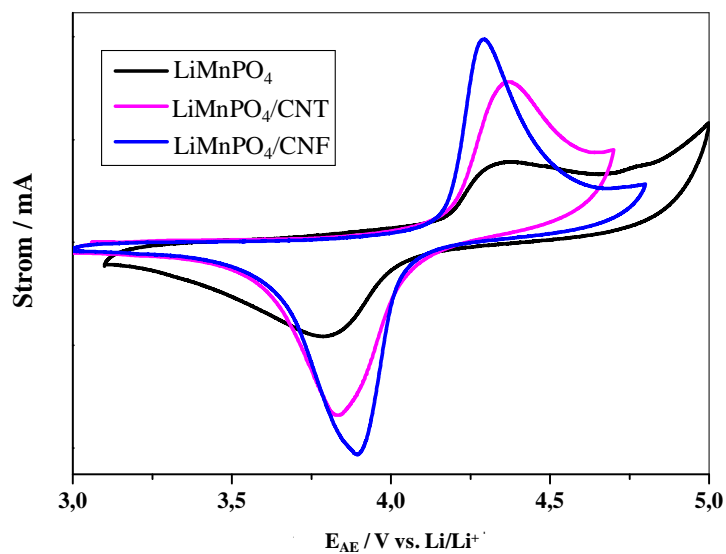


Abbildung 11.11: Gegenüberstellung der Zykl voltammogramme des Lithium-Mangan-Phosphats, des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNT}$ - und des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Kompositmaterials. Der verwendete Elektrolyt ist LiFAP.

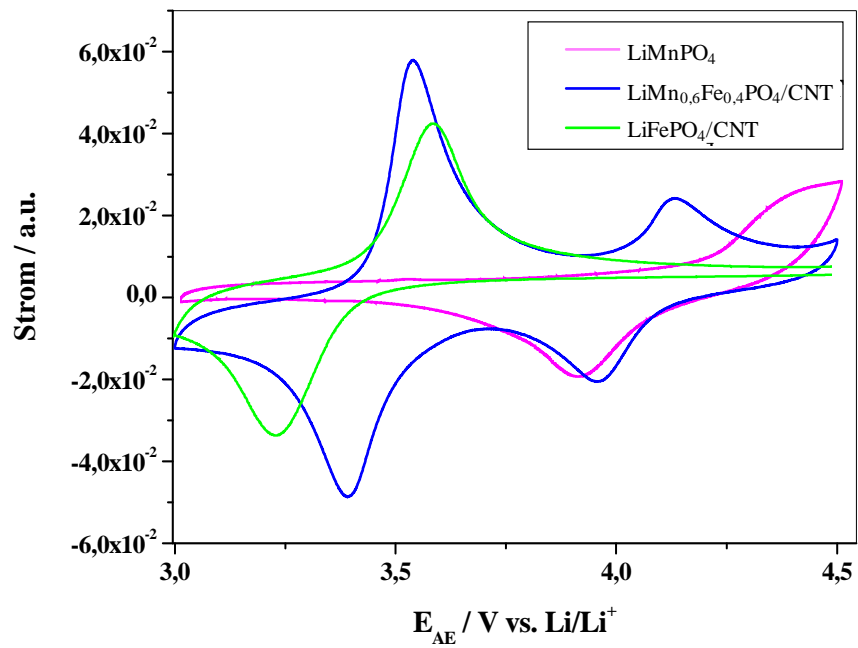


Abbildung 11.12: Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme des Lithium-Mangan-Phosphats, des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ - und des $\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$ -Kompositmaterials.

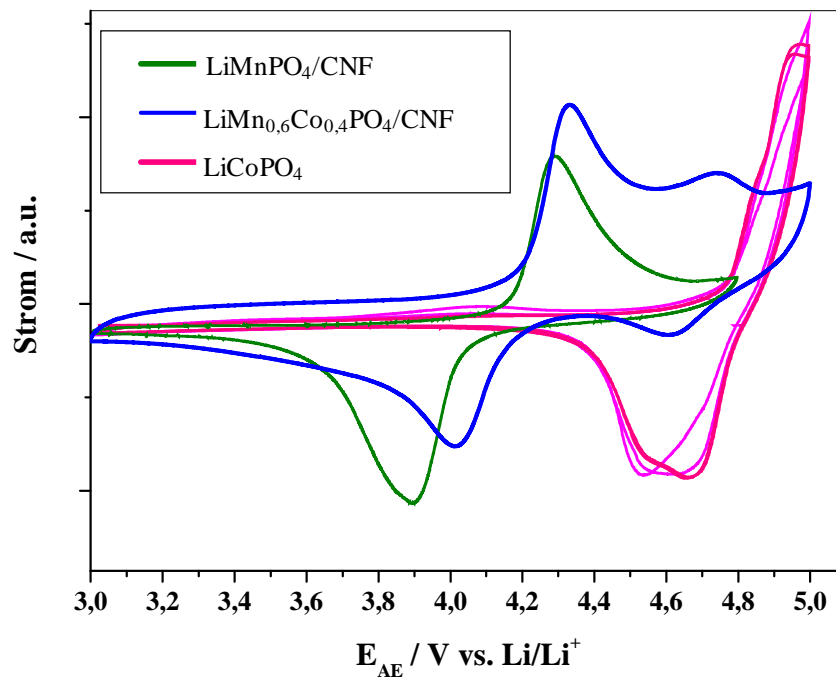


Abbildung 11.13: Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme des Lithium-Cobalt-Phosphats, des $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ - und des $\text{LiMnPO}_4/\text{CNF}$ -Kompositmaterials.

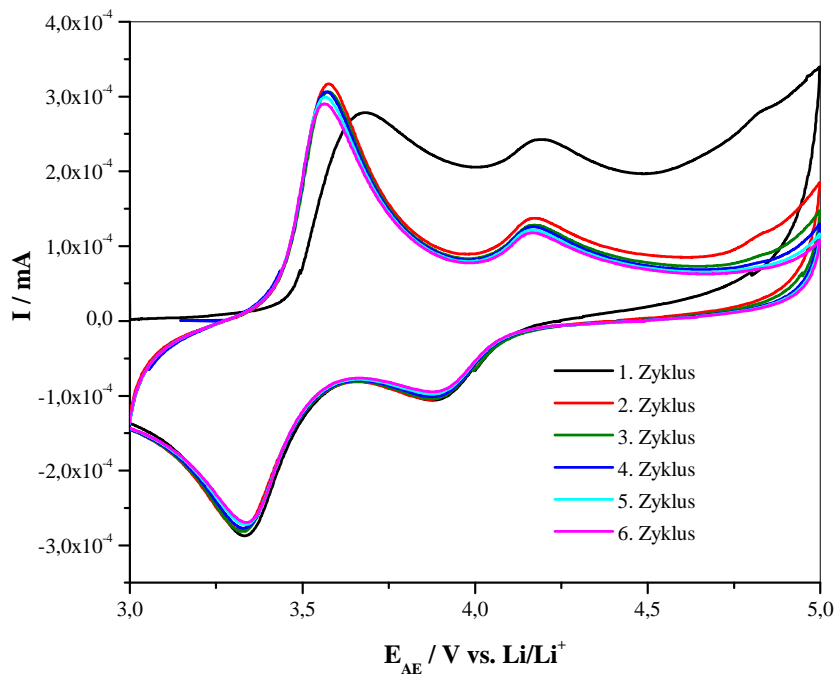


Abbildung 11.14: Zyklovoltammogramm des $\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C150P}$ -Komposits in einem Spannungsbereich von 3-5 V.

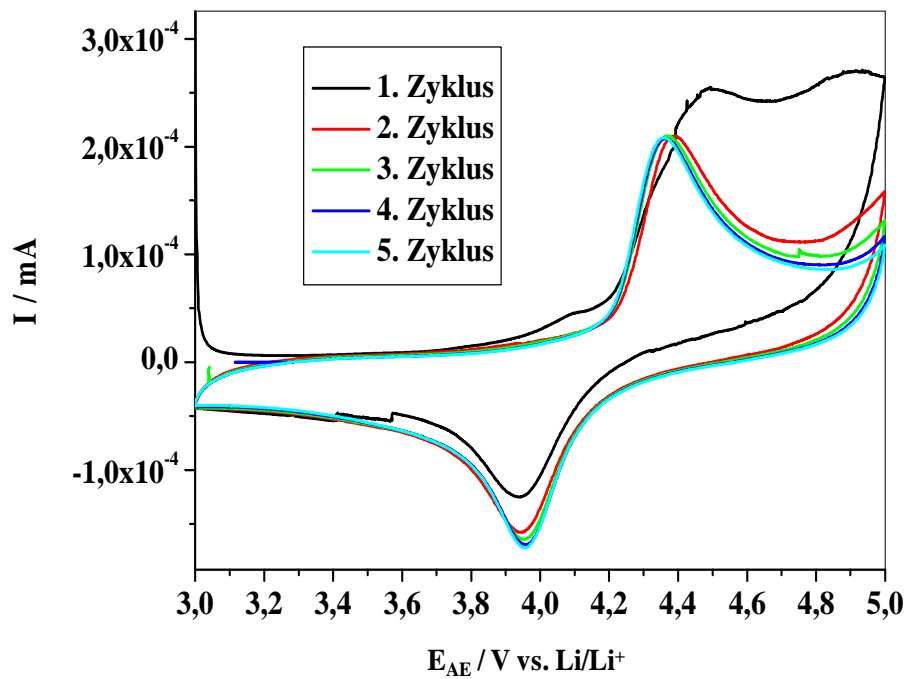


Abbildung 11.15: Zyklovoltammogramm von $\text{LiMn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$.

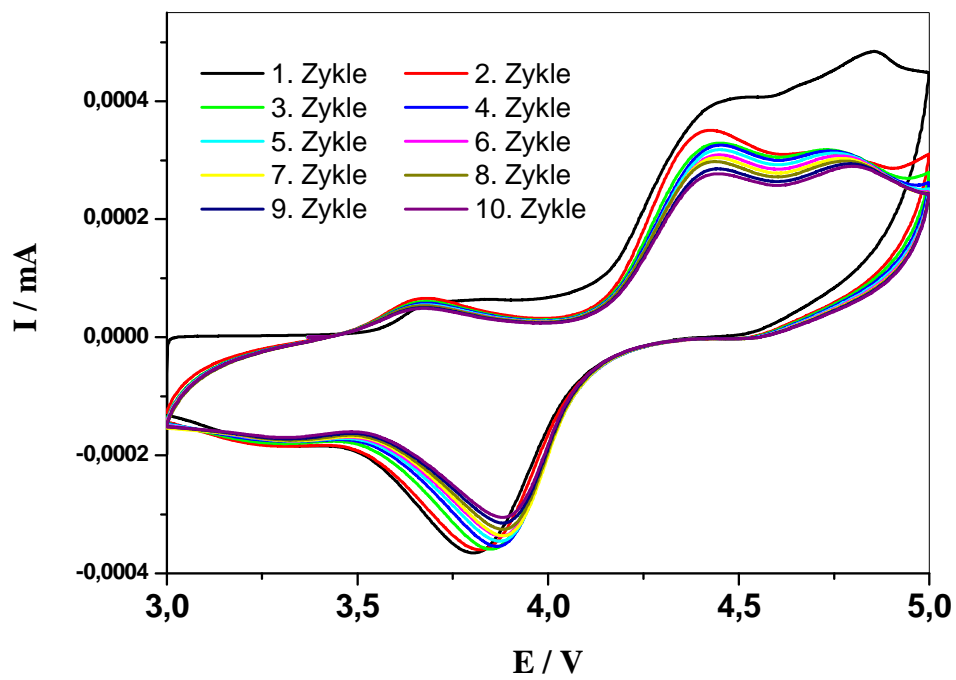


Abbildung 11.16: Zykelvoltammogramm der $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{PO}_4$ -Probe.

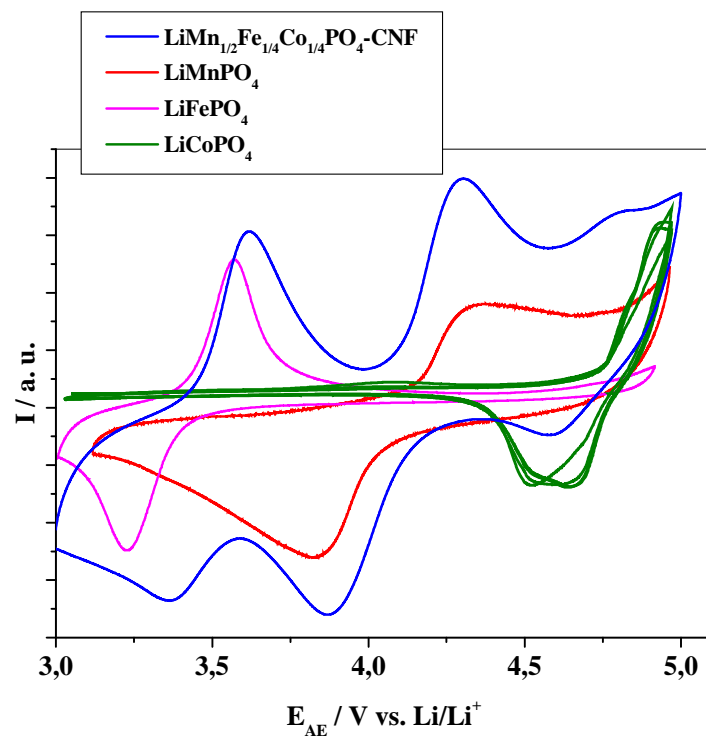


Abbildung 11.17: Gegenüberstellung der Zykelvoltammogramme des Lithium-Cobalt-Phosphats, Lithium-Mangan-Phosphats, des Lithium-Eisen-Phosphats und des $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ - Materials.

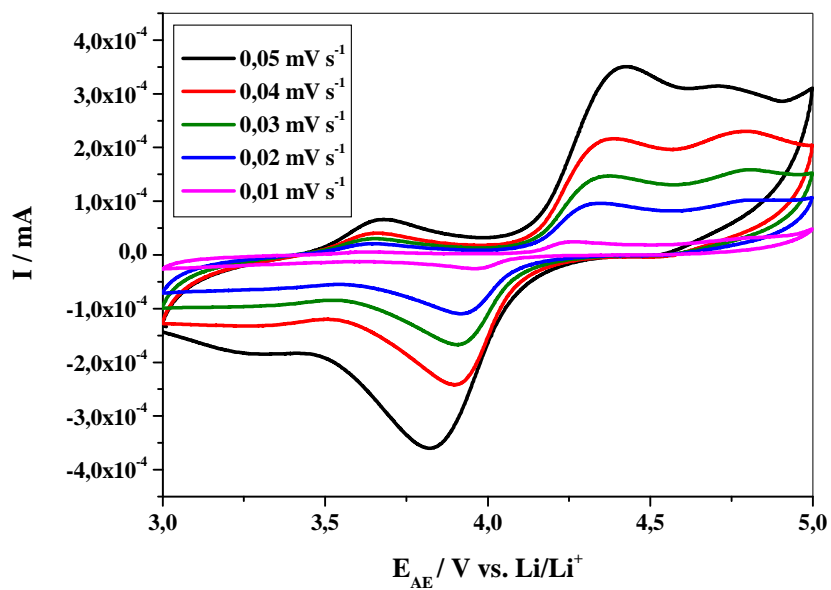


Abbildung 11.18: Zyklovoltammogramme der $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{PO}_4$ -Probe bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (2. Zyklus). Eine Verringerung der Polarisation mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit wurde beobachtet. Die Intensität des Oxidations- und Reduktionsstrompeaks nimmt mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit ab.

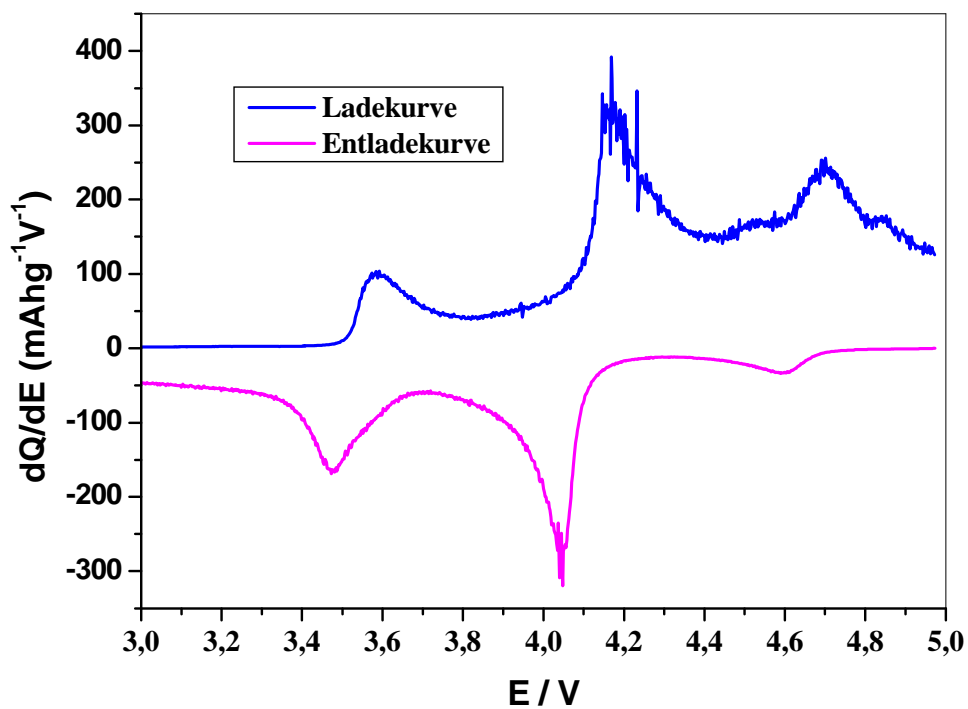


Abbildung 11.19: dQ/dE als Funktion der Spannung bei der $\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$ -Probe (1. Zyklus).

11.7. Galvanostatische Messungen

11.7.1. Lithium-Mangan-Phosphat/C150P (50 %) –Sol-Gel-Methode

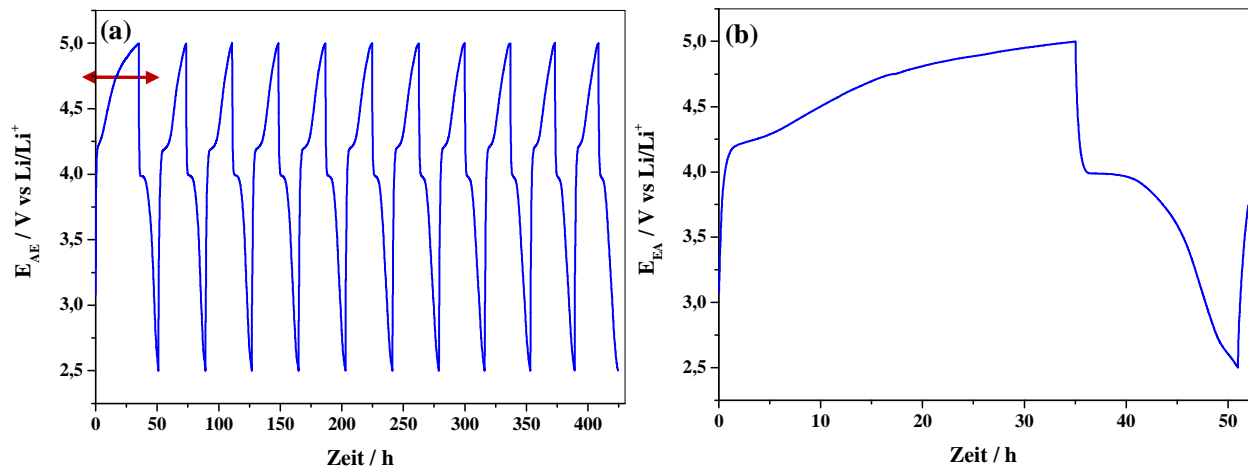


Abbildung 11.20: Auftragung der Spannung gegen die Zeit für $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ (50 %) bei C/20: (a) Der gesamte Verlauf (11 Zyklen), (b) Der Verlauf des ersten Zyklus. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Temperatur ist 600°C .

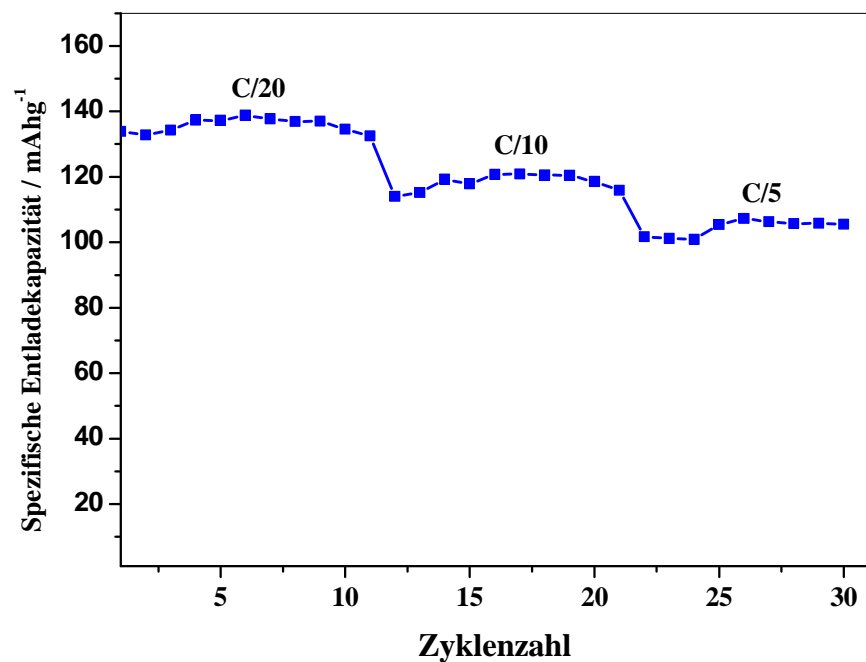


Abbildung 11.21: Die Spezifische Entladekapazität von $\text{LiMnPO}_4/\text{C150P}$ in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate.

11.7.2. Lithium-Mangan-Phosphat/C150P-Pechini-Methode

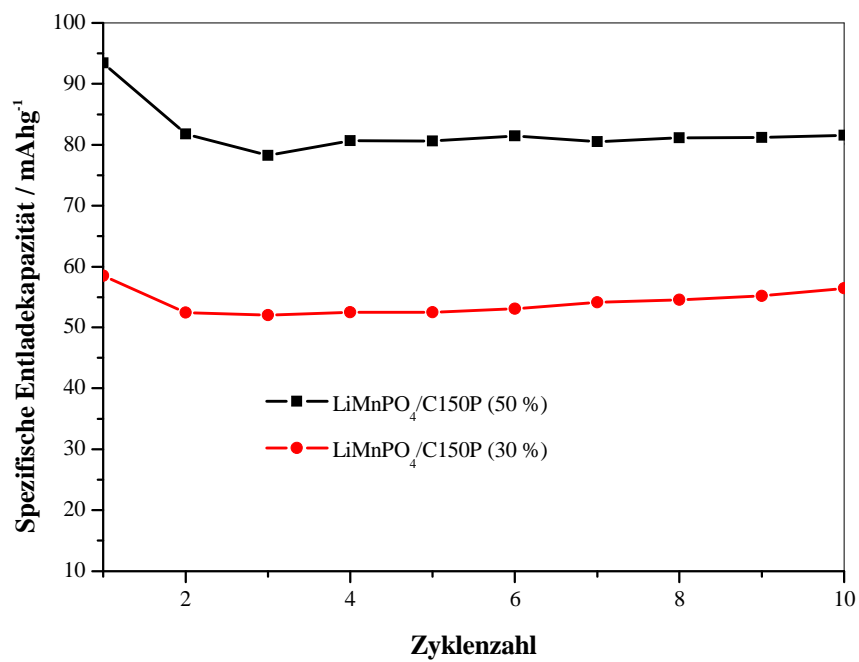


Abbildung 11.22: Die spezifische Entladekapazität von LiMnPO₄/C150P in Abhängigkeit der Zykluszahl bei C/25. Diese Materialien wurden durch die Pechini-Methode hergestellt. Die Konzentration des Precursors liegt bei 0,4 mol L⁻¹. Die Temperatur ist 600 °C.

11.7.3. Lithium-Mangan-Eisen-Phosphat/CNT-Komposit

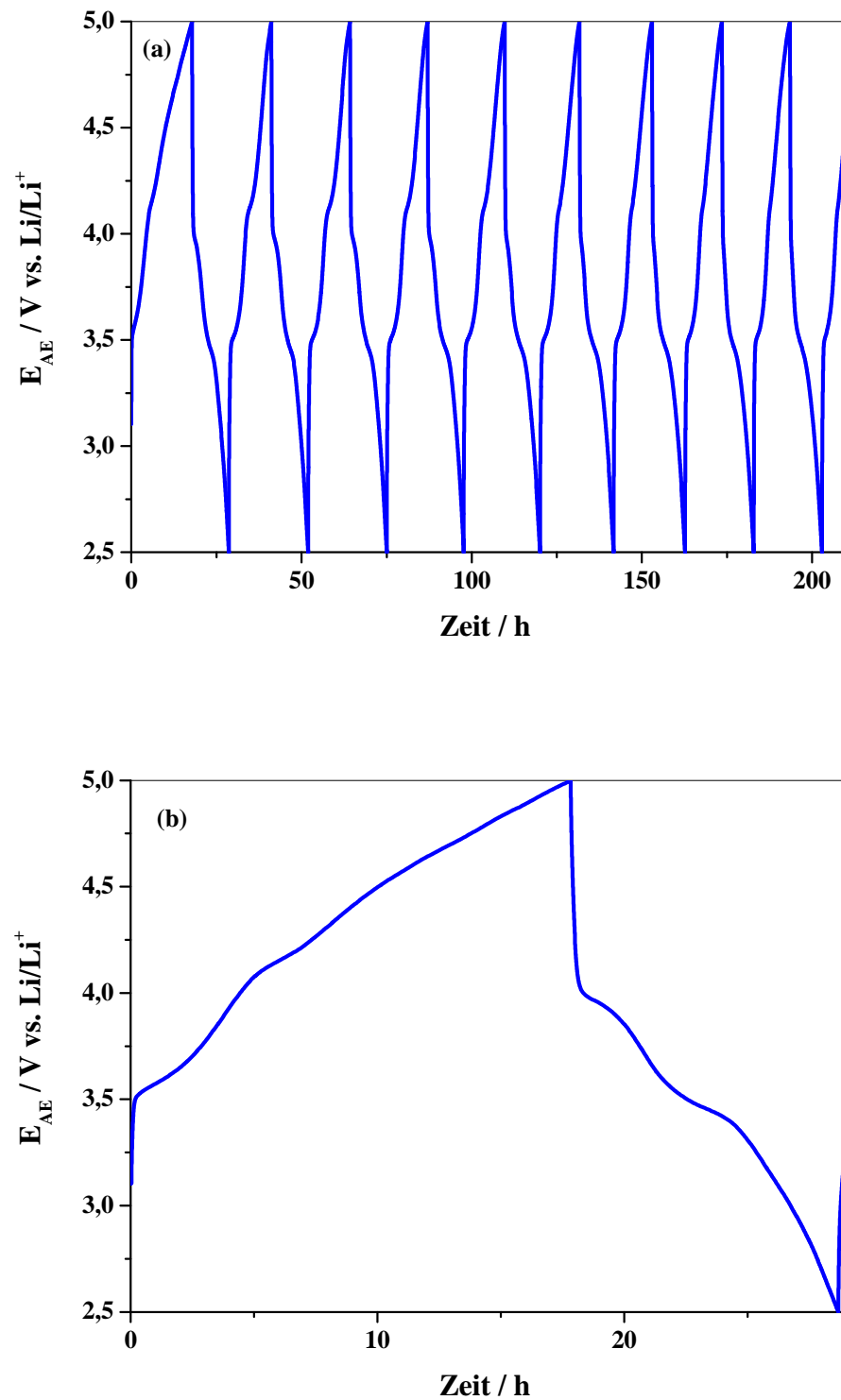


Abbildung 11.23: Auftragung der Spannung gegen die Zeit für $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$ bei C/20. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt: (a) der gesamte Verlauf (9 Zyklen) und (b) der erste Verlauf.

11.7.4. Lithium-Mangan-Cobalt-Phosphat/CNF-Komposit

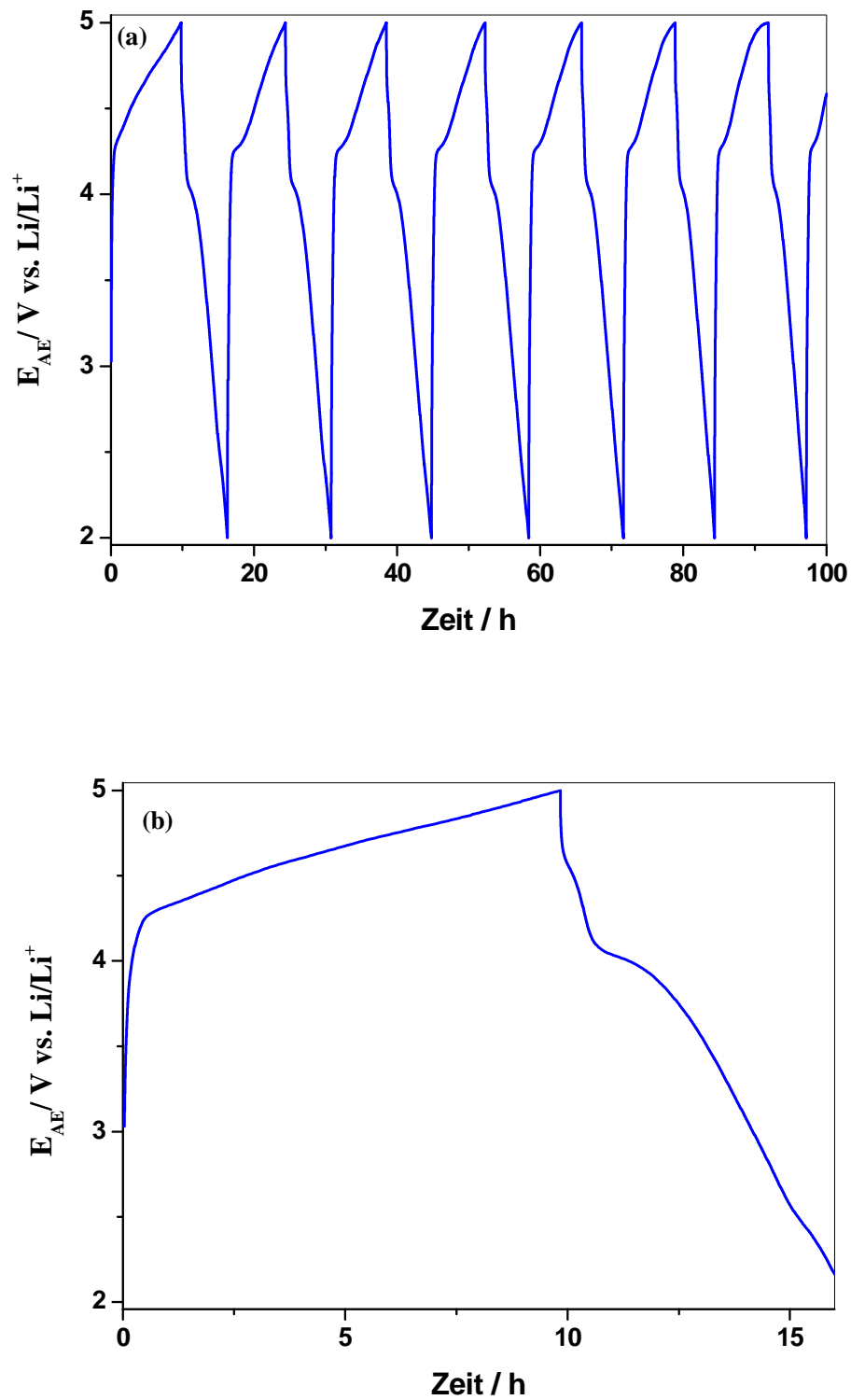


Abbildung 11.24: Auftragung der Spannung gegen die Zeit für $LiMn_{0.8}Co_{0.2}PO_4/CNF$ bei $C/20$. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt. (a) der gesamte Verlauf (11 Zyklen) und (b) der erste Verlauf.

11.8. Lithium-Mangan-Eisen-Cobalt-Phosphat/CNF-Komposit

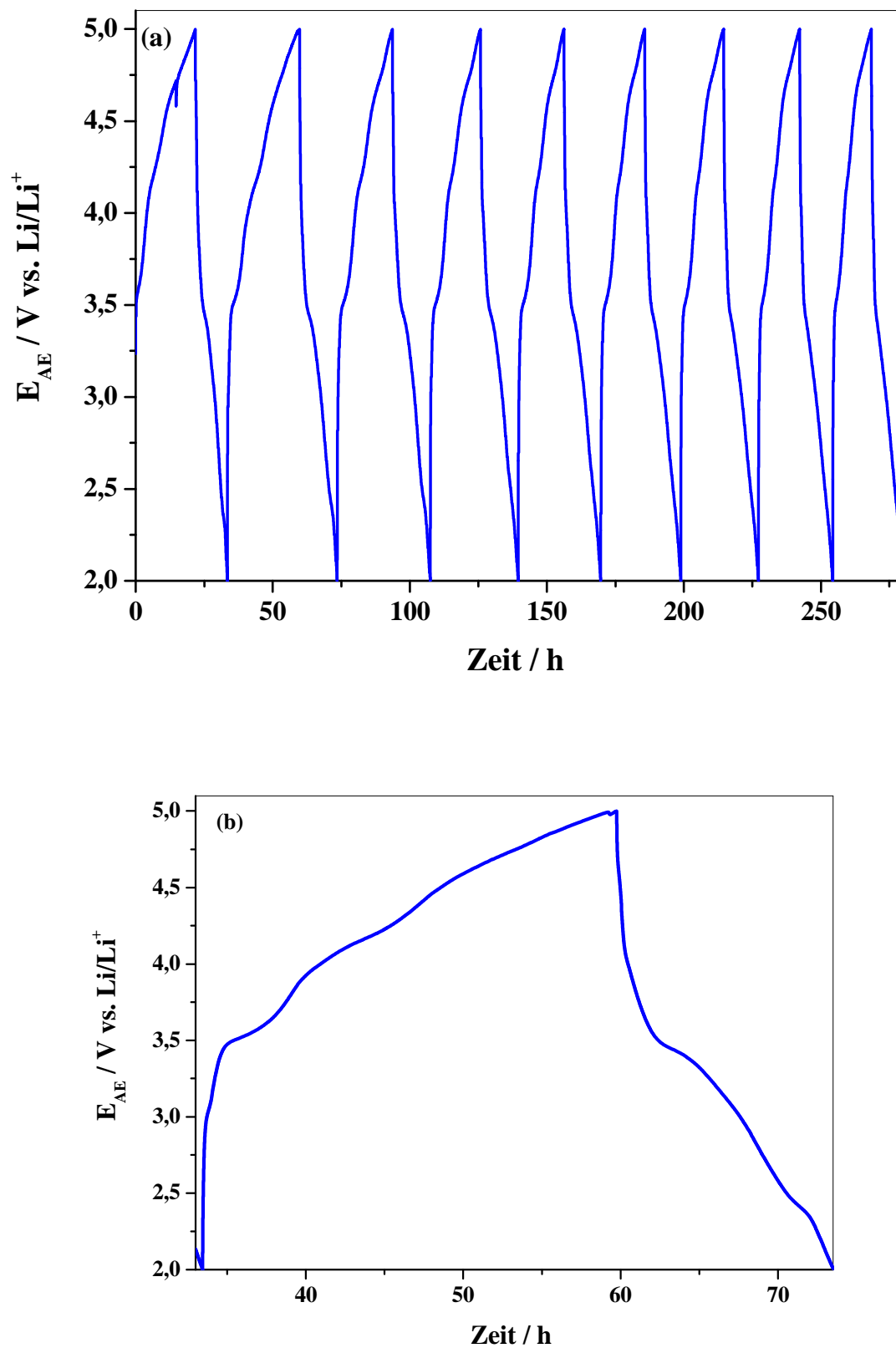


Abbildung 11.25: Auftragung der Spannung gegen die Zeit für $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$ bei C/20. Dieses Material wurde durch die Sol-Gel-Methode hergestellt: (a) der gesamte Verlauf und (b) der zweite Verlauf.

11.9. Die theoretische Kapazität

Tabelle 11.1: Die theoretische Kapazität der Olivine

Material	Theoretische Kapazität / mAhg ⁻¹	Literaturen
LiFePO ₄	170	[160, 161]
LiCoPO ₄	167	[162, 163]
LiMnPO ₄	170	[164, 165]

11.10. Präparation der Kathodenmaterialien und Einwaagen der Ausgangsmaterialien

Zur Präparation der Kathodenmaterialien nach der Sol-Gel- und Pechini-Methode werden die in Tabelle 11.2 dokumentierten Ausgangsmaterialien eingesetzt. Eine Beschreibung der Vorgehensweise zur Herstellung der Olivine kann in Abschnitt 5.1 nachgelesen werden.

Tabelle 11.2: Einwaagen für die Präparation der Olivine nach der Sol-Gel-Methode (M = Mn, Co oder Ni).

Kathodenmaterial	CH ₃ COOLi	M(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	H ₃ PO ₄
LiMnPO₄	3,96 g / 0,06 mol	14,65 g / 0,06 mol	6,92 g / 0,06 mol
LiCoPO₄	2,64 g / 0,04 mol	10 g / 0,04 mol	4,61 / 0,04 mol
LiNiPO₄	3,96 g / 0,06 mol	14,93 g / 0,06 mol	4,61 g / 0,06 mol

Tabelle 11.3: Einwaagen für die Präparation der Olivine nach der Pechini-Methode.

Material	CH ₃ COOLi	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	CH ₃ COOFe	C ₆ H ₈ O ₇	NH ₄ H ₂ PO ₄
LiMnPO₄	3,96 g / 0,06 mol	14,65 g / 0,06 mol	-	11,53 g / 0,06 mol	6,9 g / 0,06 mol
LiFePO₄	0,566 g / 8,6 mmol	-	1,624 g / 8,6 mmol	0,534 g / 8,6 mmol	0,989 g / 8,6 mmol

Tabelle 11.4: Einwaagen für die Präparation von LiMn_{1-x}Co_xPO₄/CNF nach der Sol-Gel-Methode.

Material	CH ₃ COOLi	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	H ₃ PO ₄
LiMn_{0,8}Co_{0,2}PO₄/CNF	2,77 g / 42 mmol	8,20 g / 33,6 mmol	2,12 g / 8,4 mmol	4,84 g / 42 mmol
LiMn_{0,7}Co_{0,3}PO₄/CNF	2,77 g / 42 mmol	7,17 g / 29 mmol	2,12 g / 12,6 mmol	4,84 g / 42 mmol
LiMn_{0,6}Co_{0,4}PO₄/CNF	2,77 g / 42 mmol	6,15 g / 25,2 mmol	4,24 g / 16,8 mmol	4,84 g / 42 mmol

Tabelle 11.5: Einwaagen für die Präparation von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{CNT}$ nach der Sol-Gel-Methode.

Material	CH_3COOLi	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	H_3PO_4
$\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{CNT}$	0,566 mg / 8,6 mmol	1,68 g / 6,88 mmol	0,326 g / 1,72 mmol	0,992 g / 8,6 mmol
$\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{CNT}$	0,566 g / 8,6 mmol	1,26 g / 5,2 mmol	0,65 g / 3,4 mmol	0,992 g / 8,6 mmol
$\text{LiMn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{PO}_4/\text{CNT}$	0,566 g / 8,6 mmol	0,84 g / 3,44 mmol	0,977 g / 5,16 mmol	0,992 g / 8,6 mmol
$\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4/\text{CNT}$	0,566 g / 8,6 mmol	0,42 g / 1,72 mmol	1,303 g / 6,88 mmol	0,992 g / 8,6 mmol
$\text{LiFePO}_4/\text{CNT}$	0,566 g / 8,6 mmol	-	1,624 g / 8,6 mmol	0,992 g / 8,6 mmol

Tabelle 11.6: Einwaagen für die Präparation von $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{CNF}$ nach der Sol-Gel-Methode (*:2. Charge für Eisen-Acetat).

Material	CH_3COOLi	$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OAc})_2$	$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{CNF}$	2,77 g / 0,042 mol	3,42 g / 0,014 mol	2,44 mg / 0,014 mol	3,53 g / 0,014 mol	4,84 g / 0,042 mol
$\text{LiMn}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$	2,64 g / 0,04 mol	4,88 g / 0,02 mol	1,74 mg / 0,01 mol	2,52 g / 0,01 mol	4,61 g / 0,04 mol
$\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$	2,64 g / 0,04 mol	2,44 g / 0,01 mol	1,74 g / 0,01 mol	5,05 g / 0,02 mol	4,61 g / 0,04 mol
$\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{PO}_4/\text{CNF}$	2,64 g / 0,04 mol	2,44 g / 0,01 mol	3,48 g / 0,02 mol	2,52 g / 0,01 mol	4,61 g / 0,04 mol
$\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{PO}_4$	2,64 g / 0,04 mol	6,83 g / 0,28 mol	1,05 mg / 0,006 mol (*)	1,51 g / 0,006 mol	4,61 g / 0,04 mol

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

Synthesis and Characterization of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ / carbon nanotubes composites as cathodes for Li-ion batteries

T. T. D. Nguyen, L. Dimesso, G. Cherkashinin, J. C. Jaud, S. Lauterbach, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Ionics*, 2013, 19, 1229-1240.

Nanostructured LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Co, Ni) – carbon composites as cathode materials for Li-ion battery

L. Dimesso, C. Spanheimer, T.T.D. Nguyen, R. Hausbrand und W. Jaegermann, *EPJ Web of Conferences*, 2012, 33, 02008p1-02008p7.

Konferenzbeiträge

Characterization of LiMPO_4 (M = Fe, Co, Mn) –carbon composites as cathode materials for Li-ion batteries prepared by sol-gel process

L. Dimesso (Sp), C. Spanheimer, T. T. D. Nguyen, R. Hausbrand, Technische Universität Darmstadt; Y. Zhang, A. L. Yarin, University of Illinois at Chicago, USA W. Jaegermann, TU Darmstadt, Materials science and Engineering, 25-27.Sep. 2012

Morphology and electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ @CNT composites

T. T. D. Nguyen, L. Dimesso, R. Hausbrand, W. Jaegermann

LiBD-6 2013-, ‘‘Electrode Materials‘‘, Arcachon, France June 16-21, 2013.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Darmstadt, den 01.10.2015

Nguyen, Thi Thanh Dung
